LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

RECONSTITUTION PRÉCISE DANS L'ESPACE DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS DANS LES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES POUR RECHERCHES NUCLÉAIRES. DÉTERMINATION PRÉCISE DU FACTEUR DE MULTIPLICATION DES COTES VERTICALES

Par L. VIGNERON.

Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France.

Sommaire. — L'affaissement subi par les plaques nucléaires lors du développement est caractérisé par deux facteurs : k et k'. L'auteur les détermine par diverses méthodes et trouve par les plaques Ilford un résultat différent de celui indiqué par les fabricants. Il étudie aussi avec quelle précision l'observation des plaques fixées permet de reconstituer dans l'espace les angles d'inclinaison et les « vraies longueurs » des traces des particules nucléaires.

A. Généralités.
Définition des facteurs d'affaissement k et k'.

1. DÉFINITION DU FACTEUR ABSOLU k. — Il est bien connu que les plaques nucléaires subissent un affaissement lors des opérations de développement.

La plupart du temps, les phénomènes à étudier sont produits dans l'émulsion vierge ou dans l'émulsion imprégnée dans une solution radioactive puis séchée. Lors du fixage, les halogénures s'en vont, il ne reste que la gélatine, enfermant quelques grains d'argent réduit de volume absolument négligeable.

Soit V_0 le volume initial, V le volume après fixage; il faudra, pour reconstituer les phénomènes dans l'espace, comme ils se sont produits, multiplier les cotes verticales par un facteur constant

$$k = \frac{V_0}{V}.$$

Dans ce qui suit, pour simplifier, nous conviendrons d'appeler plan horizontal un plan parallèle à la plaque de verre portant l'émulsion. Il a été bien constaté que l'affaissement de la couche, au cours du développement se fait suivant la verticale, sans aucune distorsion horizontale, sauf peut-être, dans une bande de 1 à 2 mm sur les bords de la plaque.

Nous avons eu l'occasion de tenir compte de cet effet d'affaisement, caractérisé par le facteur k, dans un travail antérieur (1).

Nous avions trouvé $k = 2{,}33$ à 10 pour 100 près, tandis que nous avions déduit $k = 1{,}97$ à 10 pour 100 près de la composition des plaques Ilford qui nous avait été communiquée, approximativement, à titre privé.

Par la suite, les laboratoires de recherche Ilford ont distribué une notice plus complète à l'usage des physiciens nucléaires (2). Dans cette notice, ils indiquent que l'épaisseur après fixage est environ 60 pour 100 de l'épaisseur avant fixage, soit $k = \frac{1}{0{,}60} = 1{,}66$. Cette valeur est en désaccord avec la valeur que nous avions expérimentalement trouvée. De plus elle paraît en désaccord avec la composition chimique des plaques indiquée dans la même notice (2).

2. CALCUL DE k CONNAISSANT LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ÉMULSION. — D'après la notice de la maison Ilford la composition élémentaire des plaques de types D_1, E_1, B_2, C_2 normales (il existe aussi des plaques chargées de lithium, de bore ou de

(1) TSIEN SAN-TSIANG, HO ZAH-WEI, R. CHASTEL et L. VIGNERON. Nouveaux modes de fission de l'uranium : tripartition et quadripartition, *J. de Phys.*, juillet 1947, p. 205.

(2) Photographic emulsions for nuclear research. *Ilford research Laboratory*, 10 août 1948.

béryllium, ou de concentration plus faible en argent) est la suivante :

Pour 1 cm³ d'émulsion :

Ag = 1,85 g,
Br = 1,34 g,
I = 0,052 g,
C = 0,27 g,
H = 0,056 g,
O = 0,27 g,
S = 0,010 g,
N = 0,067 g,
Na, Ca, P, Cr, Si = traces.

Cette composition peut encore s'écrire :

Pour 1 cm³ d'émulsion :

AgBr = 3,146 g = 80,35 pour 100 en poids
AgI = 0,096 g = 2,45 »
Gélatine = 0,673 g = 17,2 »

Poids total = 3,915 g

La densité de Ag Br est 6,473, celle de Ag I est 5,67, on en déduit

Volume de 3,146 g de AgBr = 0,486 cm³,
Volume de 0,096 g de AgI = 0,017 cm³.

Le volume total des halogénures est donc 0,503 ± 0,005 cm³, l'imprécision tenant au fait que les densités des sels dépendent légèrement des circonstances de leur précipitation, que nous ignorons. Il reste 0,497 ± 0,005 cm³ pour la gélatine. La valeur de k déduite de la composition chimique précise indiquée par la maison Ilford est donc

$$k = \frac{V_0}{V} = \frac{1\ \text{cm}^3}{0,497\ \text{cm}^3} = 2,02 \pm 0,02.$$

De faibles variations dans la composition des plaques modifient la valeur de k. Si, au lieu de 82,8 pour 100 d'halogénures et 17,2 pour 100 de gélatine, nous avions 85 pour 100 d'halogénures et 15 pour 100 de gélatine, nous aurions pour 3,915 g d'émulsion :

Volume des halogénures :

$$0,503 \times \frac{85}{82,8} = 0,522\ \text{cm}^3,$$

Volume de la gélatine :

$$0,497 \times \frac{15}{17,2} = 0,424\ \text{cm}^3.$$

La valeur de k déduite de cette nouvelle composition serait

$$k_1 = \frac{0,522 + 0,424}{0,424} = 2,23 \pm 0,02.$$

On peut remarquer que la valeur $k = 2,02 \pm 0,02$ est en accord avec celle que nous avions précédemment mesurée sur des plaques ayant une composition légèrement différente $k = 2,33 \pm 0,23$ (1) mais pas du tout avec $k = 1,66$ valeur indiquée implicitement dans la notice Ilford (2).

Il nous a paru nécessaire de lever ce désaccord et de mesurer le facteur k avec une précision meilleure que dans notre ancien travail.

Ayant commencé par une étude du microscope (3) au cours de laquelle nous avons fait mention des précautions à prendre pour pointer les extrémités des traces nucléaires et où nous avons étudié systématiquement la précision avec laquelle les mesures sont effectuées, il nous a paru utile de contrôler que l'emploi du facteur k d'affaissement permettait de reconstituer correctement les figures nucléaires telles qu'elles se sont produites dans l'espace et quelle que soit l'inclinaison des traces.

3. Définition et emploi d'un facteur k' relatif aux mesures faites avec un microscope particulier. — L'unité de longueur dans laquelle les mesures horizontales sont effectivement faites est la division du micromètre oculaire. Cette unité de longueur u diffère du micron. Un utilisateur établira la relation énergie-parcours pour les particules α en faisant, avec cette unité, les statistiques des parcours des rayons horizontaux de U_1, U_2, P_0, Th C, Th C', puis, s'il veut connaître l'énergie d'une particule α émise dans un phénomène nucléaire, il mesurera la longueur de sa trace dans l'unité u, et comparant avec la courbe d'étalonnage, il aura l'énergie.

Mais, s'il veut communiquer un parcours à un autre physicien, travaillant avec un autre microscope, il est indispensable de communiquer celui-ci en une unité universelle, le micron. Pour cela il faut connaître le rapport $\frac{u}{\mu}$. Nous avons déterminé ce rapport : pour l'appareil que nous utilisions, il était égal à 0,968. Mais nous avons vu (3) que ce rapport ne peut pas être déterminé avec une précision supérieure à 1/200e. Aussi, chaque fois qu'il n'est pas nécessaire de communiquer des parcours vrais à d'autres travailleurs, il est préférable de ne pas introduire cette cause d'erreur et de s'en tenir à l'unité u particulière à l'instrument.

Les mesures verticales sont effectuées au moyen de la graduation du mouvement vertical lent du microscope, en prenant certaines précautions (3). L'intervalle entre deux traits correspond à un déplacement vertical v. Cette nouvelle unité, v, diffère du micron et diffère de u.

Avec le microscope que nous avons utilisé, nous avons déterminé $\frac{v}{\mu} = 1,40$, avec une précision relative qui peut être estimée à environ 1/300e. Nous avions donc

$$\frac{v}{u} = \frac{v}{\mu} \times \frac{\mu}{u} = \frac{1,40}{0,968} = 1,446.$$

(3) L. Vigneron, Emploi du microscope pour des mesures précises dans le sens de l'axe ou dans une direction oblique. *Revue de Microscopie*, 1949 (sous presse).

Vue l'imprécision sur les deux facteurs du produit, ce dernier rapport est connu avec une précision relative d'environ 1 pour 100.

Pour reconstruire les figures dans l'espace, il serait gênant d'utiliser des unités u et v différentes pour les coordonnées horizontales et verticales. Dans tout ce qui suit, nous avons convenu de prendre l'unité $u (u = 0{,}968\ \mu)$.

La partie supérieure de la figure 1 représente schématiquement le parcours A_0B_0 d'une particule nucléaire émise dans l'émulsion vierge. Les deux axes de coordonnées sont gradués avec l'unité u.

La partie inférieure de la figure 1 représente schématiquement la trace AB du même phénomène dans l'émulsion développée et affaissée. Les axes de coordonnées sont gradués en u et v. Dans cette plaque on mesure

$$\mathrm{OA} = xu \quad \text{et} \quad \mathrm{PQ} = zv,$$

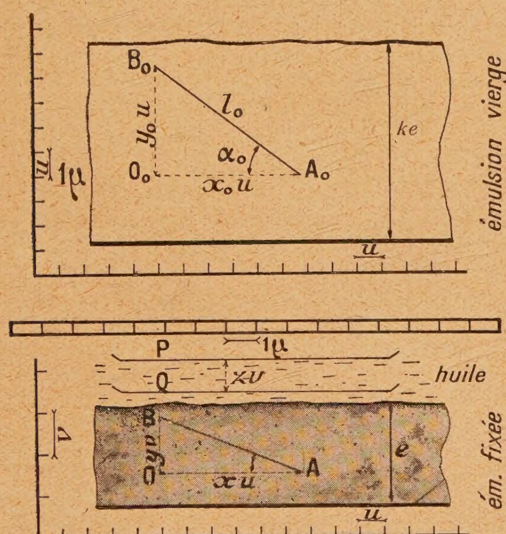


Fig. 1.

PQ est le déplacement vertical qu'il faut imposer à l'objectif pour passer de la mise au point en B à la mise au point en A. En fait, si les indices de l'huile d'immersion et de la gélatine ne sont pas identiques, ce ne sont pas les points A et B sur lesquels le microscope à immersion est au point, mais leurs images virtuelles données par le dioptre plan huile-gélatine. En toute rigueur PQ, qui est la quantité mesurée, n'est pas égal à $\mathrm{OB} = yv$ dimension verticale de l'objet dans la plaque fixée; mais on a

$$\mathrm{OB} = h\,\mathrm{PQ}, \quad \text{d'où} \quad y = hz$$

h étant un nombre très voisin de l'unité : en effet, la différence d'indice huile-gélatine est très faible puisque, bien que l'ouverture des faisceaux admis dans le microscope soit élevée, les images sont bonnes.

Le problème est le suivant :

Connaissant x et z (mesurés dans la plaque développée), remonter à x_0, y_0 (coordonnées de la trace dans la plaque vierge) d'où on tirera α_0 et l_0.

k étant le facteur absolu d'affaissement défini au paragraphe A-1, on a

$$\mathrm{O_0A_0} = \mathrm{OA}, \qquad \mathrm{O_0B_0} = k\,\mathrm{OB};$$

$$x_0 u = xu, \qquad y_0 u = kyv = khzv;$$

$$x_0 = x, \qquad y_0 = khz\frac{v}{u}.$$

Il est commode de poser

$$\boxed{k' = kh\frac{v}{u},}$$

on a alors

$$\boxed{x_0 = x \qquad y_0 = k'z.}$$

k' est dit facteur de multiplication des cotes verticales relatif à un instrument donné. Son emploi permet de remonter directement des mesures faites sur la graduation de mouvement vertical du microscope aux dimensions vraies dans l'émulsion vierge. En fait, c'est le facteur k' qui sert à un utilisateur lorsqu'il effectue des mesures de traces ayant une inclinaison quelconque.

On pourrait penser déduire k' de la valeur de k calculée d'après la composition de l'émulsion. Ceci conduirait à des imprécisions, car nous avons vu au § A-2 que la valeur de k est assez sensible à de faibles variations de la teneur des plaques en bromure. Si l'on peut admettre que des plaques d'une même série de fabrication ont la même composition, donc la même valeur de k et de k', il est vraisemblable que d'une série de fabrication à une autre, il y a une variation de k et, par suite, de k'. Si l'on veut opérer avec la précision maximum, il faudra donc redéterminer ces facteurs lorsqu'on changera la série de fabrication des plaques.

Certains auteurs ont mesuré k simplement en mesurant l'épaisseur des plaques qu'ils utilisaient avant et après fixage. Ceci serait précis si la surface de l'émulsion était rigoureusement plane et rigoureusement parallèle au plan du verre; malheureusement, il n'en est pas ainsi. De plus, il faut aussi considérer le facteur h voisin de 1 dont il ne semble pas avoir été tenu compte, et l'imprécision inévitable dans la mesure de $\frac{v}{u}$. Finalement la valeur de k' obtenue dans de telles conditions est loin d'être précise et les mesures d'angles et de parcours des traces inclinées ne peuvent que s'en ressentir.

Il nous a paru, en conséquence, bien préférable de déterminer le facteur k' directement par des mesures de traces nucléaires effectuées avec l'instrument dont nous nous servions. Ainsi toutes les causes d'erreurs indiquées ci-dessus disparaissaient.

B. **Détermination directe du facteur k' au moyen de faisceaux canalisés de rayons α.** —

On sait que les parcours individuels des rayons α isocinétiques dans la matière sont dispersés autour d'une valeur a (moyenne d'un nombre infini de parcours individuels); la fluctuation de parcours est caractérisée par un écart quadratique moyen b (calculé sur un nombre infini de parcours).

En fait, on se limite à une série de N mesures, les parcours individuels étant $a_1, a_2, \ldots, a_N$ dont la moyenne est a'. On peut considérer que a' est une valeur approchée de a caractérisée par l'écart quadratique $\frac{b}{\sqrt{N}}$. En fait, on peut assimiler $\frac{b}{\sqrt{N}}$ à $\frac{1,25\,\Sigma\,|a_i - a'|}{N\sqrt{N}}$. C'est cette valeur approchée de l'écart quadratique sur la détermination du parcours moyen que nous indiquerons, en premier lieu, précédée du signe ±, dans les parenthèses. Si l'on ne considère que les fluctuations obéissant à la loi de Gauss, fluctuations individuelles de parcours et erreurs accidentelles dans les mesures, il y a 68 pour 100 de chances que a soit dans les limites indiquées par le premier signe ±.

Mais nous avons vu (³) qu'il y avait un faible résidu d'erreurs personnelles et nous avons vu comment on peut apprécier l'ordre de grandeur de ces erreurs en comparant des séries de mesures faites par différents observateurs. C'est cette valeur qui est indiquée, en deuxième lieu, précédée du signe ± dans les parenthèses.

Une feuille de nickel a été activée à l'émanation du thorium, puis on y a découpé une pastille de 2 mm de diamètre constituant une source des rayons α de Th C et de Th C'. Les rayons issus de cette source ont été finement canalisés dans le vide et admis dans une plaque photographique (type C_2, série de fabrication Z 2027, épaisseur avant fixage : 100 μ), en formant avec la surface de l'émulsion les angles 6°, 40° et 88°. On a

$$\cos 6° = 0{,}9945; \qquad \sin 40° = 0{,}6428;$$
$$\cos 40° = 0{,}7660; \qquad \sin 88° = 0{,}9994.$$

Dans chacun des six groupes de rayons ainsi définis, on a mesuré 250 traces. Appelant l_0 et l'_0 les parcours moyens des α de Th C et de Th C', mesurés avec l'unité u dans l'émulsion vierge, les résultats de ces mesures, avec les notations de la figure 1, sont donnés dans le Tableau suivant :

Groupe de rayons.	Moyenne de 250 mesures dans la plaque fixée.	Valeur reconstituée (plaque vierge).	Valeur théorique (plaque vierge).
Th C, 6°......	$x = 25{,}22\,(\pm 0{,}07 \pm 0{,}15)$	$x_0 = 25{,}22$	$x_0 = 0{,}9945\,l_0$
Th C, 40°......	$x = 19{,}73\,(\pm 0{,}05 \pm 0{,}15)$	$x_0 = 19{,}73$	$x_0 = 0{,}7660\,l_0$
	$z = 5{,}33\,(\pm 0{,}03 \pm 0{,}09)$	$z_0 = 5{,}33\,k'$	$z_0 = 0{,}6428\,l_0$
Th C, 88°......	$z = 8{,}35\,(\pm 0{,}03 \pm 0{,}20)$	$z_0 = 8{,}35\,k'$	$z_0 = 0{,}9994\,l_0$
Th C', 6°......	$x = 45{,}82\,(\pm 0{,}10 \pm 0{,}15)$	$x_0 = 45{,}82$	$x_0 = 0{,}9945\,l'_0$
Th C', 40°......	$x = 35{,}09\,(\pm 0{,}08 \pm 0{,}15)$	$x_0 = 35{,}09$	$x_0 = 0{,}7431\,l'_0$
	$z = 9{,}44\,(\pm 0{,}04 \pm 0{,}09)$	$z_0 = 9{,}44\,k'$	$z_0 = 0{,}6691\,l'_0$
Th C', 88°......	$z = 14{,}47\,(\pm 0{,}04 \pm 0{,}20)$	$z_0 = 14{,}47\,k'$	$z_0 = 0{,}9994\,l'_0$

On voit sur ce Tableau que l'imprécision due aux erreurs accidentelles, indiquée en premier lieu, est nettement inférieure à l'imprécision possible due aux erreurs personnelles systématiques, indiquée en deuxième lieu. Il en résulte qu'on n'aurait pratiquement rien gagné en précision en augmentant le nombre des mesures.

En associant les mesures à 6° et à 88°, on obtient k'

pour Th C : $k' = 3{,}04 \pm 0{,}11$;
pour Th C' : $k' = 3{,}17 \pm 0{,}07$,

En associant les mesures horizontales et verticales d'un même groupe de traces inclinées à 40°, on a

pour Th C : $k' = 3{,}13 \pm 0{,}10$;
pour Th C' : $k' = 3{,}14 \pm 0{,}06$.

Les limites des intervalles possibles pour k' ont été indiquées en supposant que toutes les erreurs s'ajoutent. Les quatre valeurs obtenues pour k' sont compatibles, on prendra la moyenne pondérée

$$\boxed{k' = 3{,}13 \pm 0{,}05}$$

et on peut admettre qu'il y a au moins sept chances sur dix que la vraie valeur de k' tombe dans les limites indiquées.

C. **Détermination directe du facteur k' par la mesure de traces dans une plaque préalablement imprégnée d'un corps radioactif α.** — L'inconvénient de la méthode précédente est qu'elle nécessite un canaliseur et une source de rayons α déposée sur métal. De plus, dans les conditions de vide où l'on est contraint d'opérer, la plaque est parfaitement séchée. Or, dans les conditions courantes, la plaque, suivant le degré hygrométrique de l'air ambiant, fixe une quantité variable de la vapeur d'eau contenue dans l'air. Or nous avons vu en A.2, que le facteur absolu d'affaissement k, et, par suite k', varie avec la composition chimique de la plaque. De plus, on est souvent amené à imprégner les plaques de substances variées, pour étudier des réactions nucléaires, ces modifications chimiques peuvent faire varier k et k'. *On peut être amené à travailler avec des plaques saturées d'eau, et dans ce cas, l'emploi du vide est impossible.*

Il serait donc souhaitable de pouvoir déterminer k' dans les conditions précises où on a fait une expé-

rience. *Pour cela il suffit de mesurer une centaine de traces de rayons α isocinétiques produits au sein de la plaque, pendant l'expérience, sans qu'il soit nécessaire de connaître leurs directions.*

Nous avons imprégné une plaque (Ilford C_2, numéro de la série de fabrication Z 2027, épaisseur d'émulsion : 100 μ) dans une solution acétique du dépôt actif du thorium. Cette plaque a été rapidement séchée, puis développée quelques heures plus tard. Les rayons α de Th *C* et de Th *C'* ont donc été émis au sein de l'émulsion dans une direction quelconque.

Soit l_0 le parcours moyen dans l'émulsion des rayons α de Th *C*. Considérons une trace particulière; sa longueur vraie, par suite de la dispersion des parcours, sera en général différente de l_0, soit $l_0 + dl$ cette longueur. Lorsque le résultat des mesures des coordonnées de cette trace dans la plaque fixée est x et z, on commet des erreurs de mesure et les vraies valeurs sont $x + dx$ et $z + dz$.

On a, en toute rigueur

$$(x + dx)^2 + k'^2(z + dz)^2 = (l_0 + dl)^2.$$

En posant

$$x^2 = X, \qquad z^2 = Z,$$

nous pouvons figurer par un point du plan des X, Z, chaque trace mesurée. Comme dx, dz et dl sont petits, on voit que les points figuratifs se placeront au voisinage d'une droite de pente $\frac{-1}{k'^2}$.

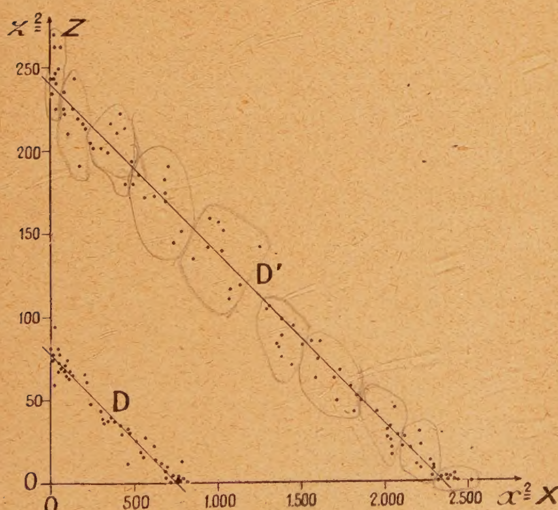


Fig. 2.

La figure 2 représente les points figuratifs de 50 traces de rayons α de Th *C* et de 100 traces de rayons α de Th *C'*. Dans chaque groupe les points figuratifs semblent bien situés au voisinage d'une droite mais la dispersion des points est trop grande pour la tracer avec beaucoup de précision. On remarquera que pour rendre la figure 2 plus lisible, l'axe des *Z* a été dilaté. Il en sera de même plus loin dans la figure 3.

Associons *n* traces quelconques appartenant au même groupe de rayons isocinétiques. Pour une trace individuelle nous avons :

$$X_i + k'^2 Z_i + dx_i^2 + k'^2\, dz_i^2 + 2x_i\, dx_i + 2k'^2 z_i\, dz_i = l_0^2 + dl_i^2 + 2\, l_0\, dl_i.$$

En faisant la moyenne des *n* équations particulières, comme les dx_i, dz_i sont de petites quantités de signe quelconque indépendantes des x_i, z_i, comme les dl_i sont de petits écarts obéissant à la loi de Gauss, tantôt positifs, tantôt négatifs, la moyenne des termes rectangles peut être négligée. On peu aussi assimiler $\overline{dx_i^2}$, $\overline{dy_i^2}$, $\overline{dl_i^2}$ à p^2, q^2, r^2 (p, q, r étant les écarts quadratiques correspondant à un nombre infini de mesures). Dans ces conditions, dans la figure 2 le centre de gravité des *n* points figuratifs, dont les coordonnées sont $\overline{X_i}$, $\overline{Z_i}$, est situé sur la droite d'équation

$$X + k'^2 Z = l_0^2 + r^2 - p^2 - k'^2 q^2.$$

La figure 3 représente les mêmes mesures que la figure 2 mais chaque point de la figure 3 est le centre de gravité de $n = 10$ points de la figure 2. G et G' sont les centres de gravité d'ensemble pour les 50 traces de Th *C* et les 100 traces de Th *C'*.

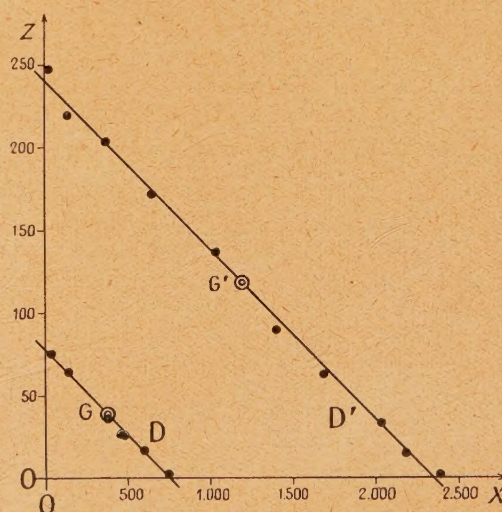


Fig. 3.

Les points de la figure 3 ne sont pas rigoureusement situés sur les droites D et D', car, sur une moyenne portant sur 10 mesures la compensation des termes rectangles sommés plus haut n'est pas parfaite. Les écarts des points sont $\sqrt{10}$ fois plus faibles que les écarts des points de la figure 2. Ceci est suffisant pour tracer avec précision les droites D et D'.

Leur pente permet de déterminer k'^2, on trouve

pour Th C' (100 traces) :

$$k'^2 = 9{,}75 \pm 0{,}30, \quad \text{d'où} \quad \boxed{k' = 3{,}12 \pm 0{,}05}$$

et pour Th C (50 traces) :

$$k'^2 = 9{,}70 \pm 0{,}60, \quad \text{d'où} \quad \boxed{k' = 3{,}11 \pm 0{,}10.}$$

Les droites ont été tracées graphiquement, puis leurs pentes mesurées. Comme les points par lesquels elles doivent passer dans la figure 3 ne sont pas tout à fait alignés, on a déterminé graphiquement les limites d'erreurs, de façon qu'il semble y avoir sept chances sur dix pour que la vraie valeur de k' tombe dans les limites indiquées.

Les remarques faites au paragraphe B, relatives au résidu des erreurs systématiques personnelles, restent valables ici. La précision de la détermination que nous venons de faire est comparable à celle de la détermination faite en B; cette dernière était limitée par les erreurs systématiques personnelles qu'on ne peut éliminer. On ne peut donc pas pousser plus loin la précision dans la détermination de k' en augmentant le nombre des mesures pour chercher à améliorer la définition des droites D′ et D. Il n'y a aucun intérêt à mesurer plus de 100 traces.

On a évidemment intérêt à choisir des traces longues (Th C'). Si nous avons aussi mesuré 50 traces de ThC, c'était pour nous assurer que nous trouvions deux valeurs compatibles de k', ce qui est bien le cas.

On constatera également que les valeurs de k' obtenues par l'étude de traces prises au hasard dans une plaque préalablement imprégnées coïncident remarquablement avec celles qu'on a obtenues au paragraphe B par la méthode de la source extérieure avec canaliseur dans le vide. *La méthode décrite en C est plus simple à mettre en œuvre et préférable au point de vue de la commodité.*

Bien que les traces mesurées soient d'inclinaison quelconque, on a facilement le parcours moyen dans l'émulsion sans qu'il soit nécessaire de faire une statistique des traces horizontales. La droite D′ coupe l'axe en un point d'abscisse

$$x = X' = l_0'^2 + r'^2 - p^2 - k'^2 q^2 = l_0'^2 - \varepsilon.$$

Nous avons vu dans un autre travail ([3]) que l'erreur quadratique moyenne sur la mesure de la dimension horizontale d'une trace est $p = 0{,}15\,u$, d'où $p^2 = 0{,}02$ et que l'erreur quadratique moyenne sur la mesure de la dimension verticale d'une trace est $q = 0{,}25\,v$ d'où $k'^2 q^2 = 0{,}6$ quant à r', écart quadratique sur le parcours de Th C', des statistiques antérieures nous ont montré qu'il est voisin de 1,24 divisions, r^2 est donc voisin de 1,5. Tous ces termes sont parfaitement négligeables devant l'imprécision de la détermination graphique de D′. Sur la figure 3, on trouve graphiquement $X' = 2345 \pm 40$; le parcours moyen des rayons α de Th C' dans l'émulsion vierge est donc

$$l_0' = \sqrt{X' + \varepsilon} = 48{,}4 \pm 0{,}4 \text{ divisions} = 46{,}8\ \mu,$$

cette valeur est en parfait accord avec des déterminations faites par statistique de rayons horizontaux. Une statistique comprenant la mesure de 500 traces horizontales avait en effet donné pour le parcours moyen de Th C' dans la même plaque

$$l_0' = 48{,}70 \pm 0{,}06 \text{ divisions} = 47{,}10\ \mu.$$

De la figure 3 on tire de même le parcours moyen des rayons α de Th C

$$l_0 = 27{,}50 \pm 0{,}4 \text{ divisions} = 26{,}6\ \mu.$$

D. **Valeur du facteur absolu d'affaissement** k. — En A_2 nous avons montré que

$$k' = kh\frac{v}{u}.$$

Avec notre instrument, nous avons vu au paragraphe A.3 que $\frac{v}{u} = 1{,}446$ à 1 pour 100 près, h est le facteur correspondant à la réfraction à la surface du dioptre gélatine-huile d'immersion. Nous admettrons, sans l'avoir mesuré, vu la bonne qualité des images que $h = 1 \pm 0{,}005$. La moyenne pondérée des déterminations de k' des §§ B et C étant

$$\boxed{k' = 3{,}12 \pm 0{,}05.}$$

On en tire

$$\boxed{k = 2{,}16 \pm 0{,}07.}$$

Cette valeur est un tout petit peu plus forte que la valeur $k = 2{,}02 \pm 0{,}02$ déduite en A.2 de la composition chimique.

Par pesée d'une plaque vierge, puis pesée après fixage, puis pesée du verre, nous avons constaté que 85 pour 100 du poids de l'émulsion était dissous dans l'hyposulfite. D'après le calcul fait au paragraphe A.2, une telle composition conduirait à $k = 23 \pm 0{,}07$. En ce cas, la valeur expérimentale obtenue conviendrait très bien. Il ne faut pas se dissimuler que la détermination de la composition chimique des plaques par un procédé aussi sommaire est sujette à caution. La valeur de k que nous obtenons coïncide avec la valeur calculée d'après une composition de l'émulsion correspondant à 84 pour 100 d'halogénures, valeur intermédiaire entre 82 pour 100 annoncé par Ilford et 85 pour 100 sommairement déterminé par nous.

La valeur déterminée $k = 2{,}16 \pm 0{,}07$ est compatible avec l'ancienne détermination moins précise ([1]), $k = 2{,}33 \pm 0{,}23$ que nous avions effectuée en 1947.

La valeur $k = 1{,}66$ annoncée dans la notice Ilford est un résultat erroné, incompatible, tant avec la composition chimique annoncée, qu'avec le résultat de nos mesures.

E. Reconstruction dans l'espace de traces nucléaires d'inclinaison quelconque. Précision obtenue. — La figure 2 représente 100 traces de Th C' et 50 traces de Th C dans le plan des X, Z. La figure 4 représente les mêmes observations,

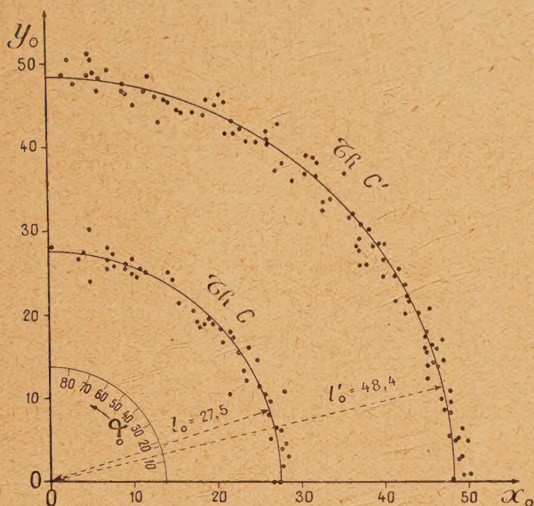


Fig. 4.

reconstituées dans l'espace dans le plan des x_0, y_0 l'unité étant, pour les coordonnées tant horizontales que verticales la division $u = 0,968\,\mu$. Toutes les traces sont supposées partir de l'origine et chaque point de la figure représente l'extrémité d'une trace. La figure 4 a été tracée en supposant $k' = 3,12$, valeur que nous avons admise au paragraphe D comme étant la plus probable.

Les deux cercles tracés C et C' correspondent aux parcours moyens : $l_0 = 27,50$ et $l'_0 = 48,4$ déterminés au paragraphe C pour les deux groupes de rayons α de Th C et de Th C'.

Un examen sommaire de la figure 4 montre que, quel que soit l'angle, la restitution semble correcte.

Nous avons constaté ([3]) que la mesure de la dimension verticale d'un objet se fait avec une erreur quadratique moyenne de $0,35\,\mu$. Comme il y a un affaissement de la gélatine, l'erreur quadratique dans la détermination de y_0 est $k \times 0,35\,\mu = 0,75\,\mu$, soit pratiquement 0,75 divisions.

Pour des traces au voisinage de l'horizontale, cette erreur ne joue pratiquement pas dans le calcul du parcours, mais elle introduit une erreur dans l'angle d'émission de la particule.

Au contraire, pour des traces au voisinage de la verticale, cette erreur n'introduit pratiquement pas d'erreur dans la détermination de l'angle mais elle introduit une erreur dans la détermination du parcours. Dans ce cas elle se compose quadratiquement avec la fluctuation vraie du parcours dans la matière pour donner une « fluctuation » apparente.

Dans le Tableau qui suit les fluctuations et erreurs sont des écarts quadratiques moyens, il y a par conséquent 68 chances sur 100 de ne pas les dépasser en valeur absolue.

Parcours moyen et émetteur α.	Direction de la trace.	Fluctuation vraie du parcours.	Fluctuation apparente du parcours.	Erreur sur l'angle d'émission (degrés).
48,4 divisions (Th C')	horizontale	$\sim$1,24 divisions	$\sim$1,24 divisions	$\sim$1
	verticale		$\sim$1,43 »	0
27,5 divisions (Th C)	horizontale	$\sim$0,90 »	$\sim$0,90 »	$\sim$1,6
	verticale		$\sim$1,17 »	0
15,1 divisions (Th)	horizontale	$\sim$0,55 »	$\sim$0,55 »	$\sim$2,8
	verticale		$\sim$0,93 »	0
8 divisions	horizontale	$\sim$0,35 »	$\sim$0,35 »	$\sim$5,3
	verticale		$\sim$0,82 »	0

Si l'angle d'émission est compris entre 0 et 90°, les fluctuations ont des valeurs intermédiaires.

On voit que pour des traces ayant une longueur reconstituée inférieure à 25 divisions (environ 25 μ), ou bien on connaît le parcours (donc l'énergie) avec une précision insuffisante ou bien on commet une erreur sur l'angle qui peut devenir gênante si l'on se propose de composer les impulsions de plusieurs particules issues d'un même point dans l'espace.

Il y a toutefois une façon d'y remédier : *en réitérant la mesure de la dimension verticale de l'objet et en prenant la moyenne des résultats successifs.*

Par exemple, en réitérant 10 fois la mesure de la dimension verticale, l'erreur sur y_0 devient en principe :

$$\frac{0,75}{\sqrt{10}} = 0,24 \text{ divisions}$$

et les deux dernières lignes du Tableau ci-dessus deviennent :

Parcours moyen	Direction	Fluctuation vraie	Fluctuation apparente	Erreur sur l'angle
8 divisions	horizontale	$\sim$0,35 divisions	$\sim$0,35 »	$\sim$1,7
	verticale		$\sim$0,42 »	0

En fait, on ne peut obtenir une aussi grande précision car :

1° Nous n'avons pas fait entrer en ligne de compte ici les erreurs systématiques personnelles. Celles-ci,

variables d'un observateur à l'autre, sont indépendantes du nombre des mesures. Nous avons vu ([3]) que ces erreurs dans la mesure des dimensions verticales sont environ 0,12 μ. Elles se trouvent multipliées par $k = 2,16$ lors de la reconstruction de la figure dans l'espace, et deviennent donc voisines de 0,25 divisions. On peut presque toujours les négliger, mais, dans le cas d'une trace courte, comme celle que nous avons envisagée en dernier, il serait illusoire de s'imaginer qu'on peut augmenter à l'infini la précision de la détermination de y_0 en augmentant suffisamment le nombre des mesures sur une même trace.

2° En ce qui concerne les angles, on constate en observant n'importe quelle plaque qu'une grande proportion des traces sont légèrement courbes. Cette courbure tient au fait que les chocs subis dans la matière ne sont pas en nombre infini et ne se compensent pas exactement. Cet effet est plus sensible pour des particules assez lentes (traces courtes et extrémité des traces longues).

Il ne faut pas penser connaître à mieux de 3 ou 4° près la direction d'émission d'une particule α dont la trace mesure 8 μ dans l'émulsion, mais pour des particules dont la trace atteint une trentaine de microns on peut espérer atteindre une précision voisine de 1°.

Une partie des mesures de ce travail a été effectuée avec l'assistance de M[lles] Ajalbert et Savel, collaboratrices techniques au C. N. R. S.

Manuscrit reçu le 16 juin 1949.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME X, NOVEMBRE 1949.

POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE ET RÉPARTITION DU POLONIUM SUR LES ÉLECTRODES

Par M. A. COCHE, M[me] H. FARAGGI, MM. P. AVIGNON et M. HAÏSSINSKY.
Institut du Radium, Paris.

Sommaire. — On a mesuré le potentiel critique du dépôt cathodique du polonium sur or et argent en solution 10^{-13} N. Le déplacement observé par rapport aux solutions plus concentrées est en sens inverse de celui que laisse prévoir l'équation de Nernst. L'examen photographique des dépôts montre qu'une fraction des atomes déposés pénètre légèrement dans le support, particulièrement dans l'or. On suggère que les « centres actifs » de la surface jouent un rôle important dans les deux phénomènes. Les résultats permettent d'expliquer les observations de Chang sur l'existence de groupes dans le « spectre » α de Po. Discussion sur la place assignée à l'électrode Po/Po^{++++} dans la série des potentiels normaux.

Hevesy et Paneth ont imaginé [1], en 1914, la méthode des potentiels de décomposition de seconde espèce et l'ont appliquée à la mesure du potentiel électrochimique de Po en solution 10^{-8} N ([1]). Ils ont calculé, à l'aide de la valeur trouvée et de l'équation électrochimique de Nernst, le potentiel normal de cet élément. Cette extrapolation a été critiquée à la suite de mesures ultérieures de M[me] Wertenstein [4] et de F. Joliot [5] qui ont observé que le potentiel de dépôt de Po ne variait pratiquement pas entre 10^{-8} et 4.10^{-11} N. Il a été cependant montré [6] que dans le cas du bismuth, la variation du potentiel suivait l'équation de Nernst jusqu'à la concentration 10^{-12} N. On pouvait alors supposer que la constance du potentiel du polonium n'était qu'apparente et due à l'imprécision de la méthode, qui ne permettait pas de déceler de faibles variations de potentiel pour un élément de valence élevée, tel que le polonium tétravalent.

Or, Heal a mesuré récemment [7] les quantités de Po déposées à différents potentiels en solution 10^{-13} N et il en a conclu que le potentiel du dépôt était encore le même qu'en solution 10^{-8} N.

([1]) Dans cette méthode, les quantités déposées pendant un certain temps ou les quantités maxima déposables sont mesurées en fonction du potentiel de l'électrode, imposé par une force électromotrice extérieure ou par les ions du du milieu, présents en très grand excès par rapport aux ions radioactifs déposables. Nous supposons que la signification théorique de la méthode, qui s'apparente aux mesures polarographiques, est connue. Nous tenons toutefois à faire remarquer que c'est à tort que certains auteurs ont essayé de tirer des résultats qu'elle fournit, des conclusions sur la validité de l'équation de Nernst pour les mesures *statiques* de potentiels aux fortes dilutions. (*Voir* pour plus de détails [1] et [3]).

Cette variation de concentration correspond cependant à un déplacement de potentiel de 0,07 V, nettement supérieur aux erreurs expérimentales. La conclusion de Heal ne nous a pas paru convaincante, car les courbes de potentiel qu'il a obtenues ne présentent pas de point d'inflexion et, par conséquent, ne permettent pas de déterminer un potentiel critique. Nous avons jugé néanmoins nécessaire de reprendre ces expériences en essayant d'en améliorer la technique.

C'est ainsi qu'au lieu de mesurer les quantités déposées à chaque potentiel après une heure, nous avons prolongé les expériences jusqu'à l'arrêt complet du dépôt (durée de 8 à 12 heures) afin de mesurer les quantités déposées à l'équilibre. Nous avons, en outre, utilisé des solutions de polonium dans HNO_3 1,5 ou 0,75 N (au lieu de 0,1 N) afin d'éliminer avec certitude la formation de particules colloïdales. On sait [9] que le potentiel du dépôt cathodique de Po en solution 10^{-9} N est indépendant de l'acidité entre de larges limites. Des soins particuliers ont été pris pour la préparation des solutions du radioélément et des électrodes. Les mesures des dépôts après l'électrolyse ont été effectuées à l'aide d'une chambre d'ionisation reliée à un amplificateur proportionnel. Enfin, les résultats un peu inattendus que nous avons obtenus avec les électrodes d'or, métal habituellement utilisé dans l'électrochimie du polonium, nous ont conduits à mesurer le potentiel du dépôt cathodique sur argent et à examiner, par la méthode photographique, la distribution du dépôt sur les électrodes.

Technique expérimentale. — Les cathodes, d'or ou d'argent, les anodes, toujours d'or, étaient

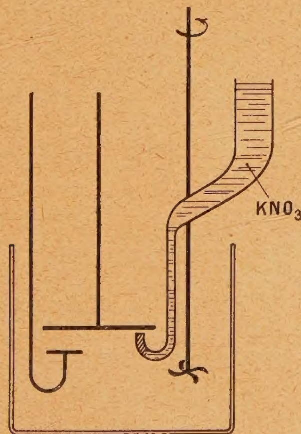


Fig. 1.

des disques ayant respectivement 20 mm et 6 mm de diamètre. Elles étaient munies d'une tige centrale et disposées comme l'indique la figure 1. La face supérieure de la cathode, la face inférieure de l'anode et les parties des tiges plongeant dans la solution étaient recouvertes d'un vernis isolant au caoutchouc chloré. Des essais préliminaires ont montré que ce vernis n'adsorbait pratiquement pas le polonium et n'était pas altéré au cours de l'électrolyse. La solution était agitée par une hélice de verre tournant à une vitesse uniforme. Le potentiel de la cathode était maintenu constant par rapport à une électrode de calomel saturée au moyen d'un dispositif potentiométrique classique. Un siphon rempli d'une solution de KCl saturée reliait l'électrode de référence à une solution contenant le même électrolyte, dans laquelle plongeait une des extrémités d'un deuxième siphon rempli de KNO_3 saturé; l'autre se terminant par un capillaire de Luggin, était appliquée contre la cathode.

Mesure des dépôts. — A la fin de l'électrolyse, les électrodes sont lavées dans l'eau bidistillée sans interruption du courant (le potentiel cathodique restant pratiquement inchangé) et séchées. La cathode est ensuite introduite dans une chambre d'ionisation, dont l'électrode collectrice est reliée à la grille de la première lampe d'un amplificateur proportionnel, construit par R. J. Walen. La profondeur de la chambre est de 20 mm et l'angle solide utilisé égal à 2π. Les impulsions dues aux particules α émises par le dépôt de Po, sont enregistrées pendant quelques minutes et leur dénombrement sur la bande de papier photographique permet de déterminer la quantité déposée. Le mouvement propre était mesuré avant chaque expérience et était de l'ordre de 5 α : min. Le nombre d'impulsions dues au dépôt ne dépassait généralement pas 300 α : min., alors que l'appareil permettrait d'enregistrer sans risque de pertes au moins 1 000 α : min. Les quantités déposées à l'anode, généralement très faibles, étaient également mesurées, afin d'en tenir compte dans la détermination du pourcentage déposé sur la cathode.

Résultats expérimentaux. — La détermination du potentiel critique du dépôt sur Au a été effectuée en solution 10^{-13} N Po, HNO_3 1,5 N. Les valeurs obtenues pour les quantités déposées à un potentiel cathodique donné présentent des fluctuations considérables. Il semble qu'elles dépendent de l'origine de l'électrode (traitements thermiques et mécaniques qu'elle a subis chez le fournisseur) et de son « histoire » électrochimique. En utilisant toutefois des électrodes de même origine et en leur faisant subir, avant chaque électrolyse, le même traitement chimique (acide nitrique concentré et bouillant, lavages soignés), les résultats sont assez reproductibles et cohérents et permettent une détermination d'un potentiel de dépôt. C'est dans ces conditions que nous avons obtenu la courbe *a* de

la figure 2, où les pourcentages déposés sur la cathode sont portés en fonction du potentiel rapporté à l'électrode de calomel saturée. Bien que la partie supérieure de la courbe présente encore des fluctuations notables, celle-ci est suffisamment nette pour montrer que le potentiel du dépôt (+0,55 V) est déplacé, relativement au potentiel critique dans les solutions plus concentrées, en sens inverse de celui que prévoit l'équation de Nernst. En effet, les nombreuses mesures effectuées par divers auteurs sur des solutions 10^{-8} à 10^{-10} N ont toujours conduit à des valeurs voisines de + 0,39 V, et ceci indépendamment de l'acidité (en milieu nitrique).

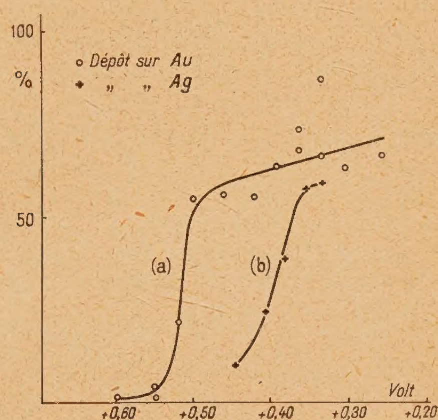


Fig. 2. — Pourcentage de Po déposé en fonction du potentiel cathodique.

Pour ces solutions, exemptes de grandes quantités de sels, la valeur du potentiel n'est pratiquement pas influencée par l'origine de l'électrode, par la durée de l'électrolyse, par l'agitation ni, comme nous l'avons dit, par l'acidité, entre de larges lilmites. Par contre, en solution 10^{-13} N, HNO_3 0,75 N, le dépôt sur Au semble commencer à un potentiel plus négatif qu'en solution HNO_3 1,5 N. Le potentiel de dépôt sur Ag dans le même acide 0,75 N est + 0,44 V (²), le déplacement du potentiel est donc ici moindre que sur Au, mais nettement supérieur aux erreurs expérimentales (courbe *b* de la *fig.* 2).

Nous n'avons pas étudié systématiquement l'influence des autres facteurs, puisque les résultats obtenus montrent clairement que l'équation de Nernst n'est pas utilisable ici, mais nos expériences indiquent qu'ils interviennent ici plus efficacement dans les processus du dépôt que dans les solutions plus concentrées.

Le déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives est encore confirmé par les quantités, de Po (jusqu'à 75 pour 100), considérables relativement aux solutions plus concentrées, qui se déposent spontanément sur l'or. Contrairement au comportement électrochimique, apparemment bien défini, du polonium dans ces dernières solutions, il semble, par conséquent, difficile de parler ici d'un potentiel critique, reproductible, ayant une signification thermodynamique précise. Cette conclusion se comprend mieux, si l'on pense que le dépôt total en solution 10^{-14} N correspondrait à 5.10^{-14} g. La quantité de Po nécessaire pour couvrir 1 cm² d'une couche monoatomique uniforme étant $4,4\ 10^{-7}$ g environ et la surface de nos électrodes 3,14 cm², on voit que le dépôt de Po dans nos expériences intéressait à peine $1 : 10^7$ de la surface. Il n'est alors pas étonnant que des points particuliers de celle-ci, des « centres actifs », déterminent essentiellement les phénomènes du dépôt, en abaissant son potentiel (*sous-tension*) par une attraction qu'ils exercent sur les atomes de Po déchargés. Il s'agit très probablement d'une action spécifique, puisque pour le dépôt des isotopes de Bi sur or l'équation de Nernst est valable jusqu'à 10^{-13} N. Il est également aisé de comprendre que cette action soit sensible aux facteurs expérimentaux et qu'elle diminue avec l'augmentation de la concentration et des quantités déposées sans disparaître complètement tant que le dépôt est inférieur à une couche monoatomique, comme on le verra plus loin.

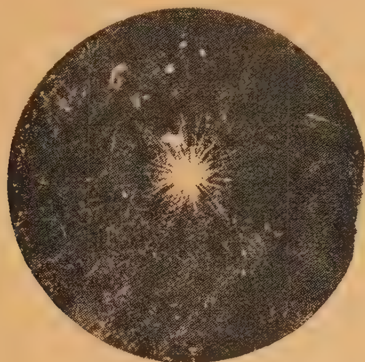
L'intervention des centres actifs dans le dépôt des radioéléments, plus exactement de quantités inférieures à une seule couche, a été déjà postulée en relation avec d'autres observations électrochimiques dans ce domaine de concentration [2]. Les expériences que nous allons décrire, semblent prouver leur importance d'une façon encore plus directe.

Étude photographique des dépôts. — Les propriétés radioactives d'éléments tels que le polonium fournissent des moyens extrêmement sensibles pour suivre la cinétique de formation des tout premiers agglomérats atomiques formés par électrolyse sur une surface métallique. Les nouvelles plaques photographiques, très concentrées en AgBr, qui révèlent les trajectoires α individuelles, sont particulièrement indiquées pour examiner la répartition de quelques 10^8 atomes de Po, déposés au cours de nos électrolyses sur les électrodes.

Déjà dans les essais préliminaires nous avons observé [9] des « étoiles », amas contenant des milliers d'atomes de Po, en certains points de la surface, au milieu d'un grand nombre d'atomes distribués uniformément. Les expériences avaient été réalisées alors avec des solutions peu acides (HNO_3 0, 1 N), et l'on pouvait penser que l'origine de ces amas était de nature colloïdale et qu'ils étaient dûs aux micelles se déchargeant par cataphorèse.

(²) Le potentiel spontané de l'argent dans cette solution était voisin de + 0,20 V. Nous avons pu, en ajoutant de petites quantités de $AgNO_3$ comprises entre 0,15 et 4,2 mg/cm³, obtenir des potentiels suffisamment positifs (jusqu'à + 0,44 V).

Nous avons maintenant observé le même phénomène (clichés *a* et *b*) avec des solutions beaucoup plus acides (1,5 N), où l'hydrolyse du polonium et



a

la formation de micelles colloïdales sont peu vraisemblables. On voit que le centre des « étoiles » n'est pas toujours dans le plan de la plaque et il semble que les rayons soient issus d'un centre situé à l'intérieur de l'électrode. Cette répartition est très



b

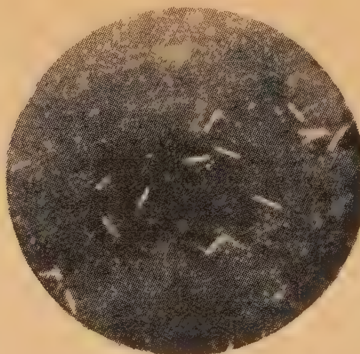
probablement en relation avec la structure et l'état de la surface. Nous n'avons cependant pas poursuivi, pour le moment, cette étude, car un autre phénomène, plus frappant, a attiré notre attention. C'est le raccourcissement apparent des parcours des rayons α émis par le dépôt.

La technique de ces expériences est la suivante. La cathode, après la mesure de son activité à l'amplificateur, est fortement appliquée sur une plaque photographique Ilford Nuclear Research, type C_2 pendant un temps approprié. Après le développement la plaque est examinée au microscope, à l'aide d'un objectif à immersion et d'un oculaire de projection, fournissant un grossissement total de 1000 diamètres. La mesure des trajectoires individuelles permet d'établir la courbe de répartition : nombre de traces, longueur. Ces statistiques ont porté, en général, sur 500 trajectoires pour chaque dépôt. Elles ont été limitées aux traces contenues dans le plan de visée du microscope, c'est-à-dire dont au minimum 12 μ étaient au point dans le champ.



c

En effet, étant donné le grossissement utilisé, si la trace n'est pas au point pour une longueur inférieure à 12 μ, elle fait dans la gélatine un angle supérieur à 10° avec le plan de l'émulsion. La longueur mesurée serait alors la projection de la trace sur le plan de visée et non la trace elle-même. L'erreur commise en assimilant les traces dont l'angle est inférieur à 10°, à leurs projections, n'atteint pas 2 pour 100.



d

Les trajectoires ainsi mesurées ne constituent qu'une faible fraction de la totalité des rayons α émis par le dépôt.

Nous verrons plus loin que la répartition des traces n'est pas la même dans toutes les directions. Il est possible que la répartition des longueurs ne soit pas non plus la même. Mais la mesure des traces plongeant dans l'émulsion est moins précise par suite de la contraction de la gélatine après

fixage. D'autre part, les statistiques effectuées sur les rayons α émis tangentiellement dans un angle de 10° donnent déjà des renseignements qualitatifs suffisants sur l'anomalie que nous allons décrire.

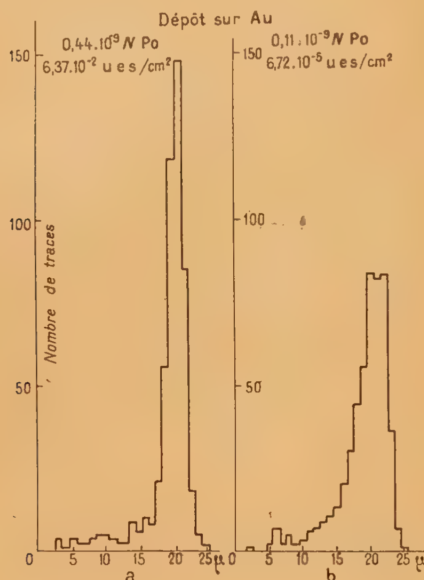


Fig. 3.

La figure 3 *a* (*voir* aussi cliché *c*) représente la distribution des parcours pour un dépôt sur or, obtenu dans les conditions suivantes : 10 cm³ de solution HNO_3 1,5 N contenant 1,5 u. é. s. Po (0,44.10^{-9} N); électrolyse au potentiel +0,36 V. Le dépôt mesuré avec un électromètre à quadrants, est de 6,7.10^{-2} u.é.s. : cm², c'est-à-dire de 5,5.10^4 α/cm². min. La durée de la pose est de quelques minutes. On constate un maximum très accentué de demi-largeur de 1,4 μ correspondant au parcours normal de 21,5 μ dans la gélatine. Ce dernier a été déterminé par étalonnage après immersion de plaques dans des solutions de ce radioélément préparées d'une façon appropriée [10]. On notera toutefois une faible fraction de trajectoires plus courtes : 2,6 pour 100 de 14,5 μ; 1 pour 100 de 9,5 μ etc.

Si l'on plonge une lame d'or dans la même solution pendant un temps très court (une seconde environ) de sorte que le dépôt soit un millier de fois plus faible, la distribution des parcours est nettement différente. La figure 3*b* donne cette distribution pour un dépôt de 7.10^{-5} u.é.s. cm² et une pose de 20 heures. Le maximum est très aplati et correspond à 18,8 μ avec une demi-largeur de 2,4 μ. On observe, en outre, 25 pour 100 de traces ayant un parcours de 14,5 μ, 4 pour 100 de 9,4 μ etc.

La déformation est encore plus accentueé pour les dépôts du même ordre de grandeur, mais obtenus à partir d'une solution encore plus diluée, 10^{-13} ou 10^{-14} N (cliché *d*). Sans que les résultats soient très reproductibles, nous avons toujours observé des parcours apparents considérablement raccourcis, compris entre 7,5 et 21 μ (*fig.* 4). L'irreproductibilité

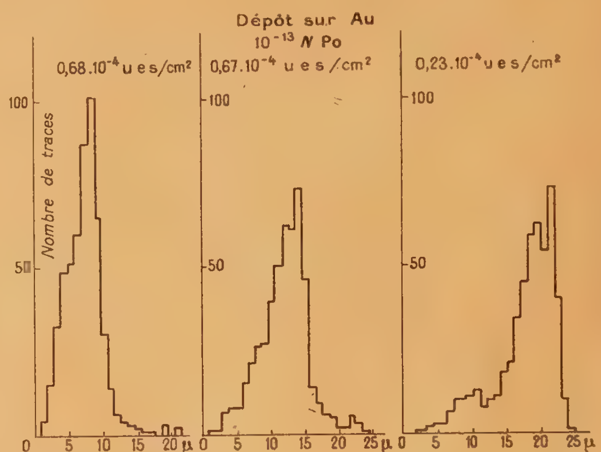


Fig. 4.

pour des électrodes apparemment identiques, semble surtout provenir de leur « histoire » : sur une lame neuve on observe généralement des raccourcissements plus importants que sur des lames ayant déjà fonctionné comme électrodes et traitées ensuite à l'acide nitrique, afin d'en enlever le dépôt. Il semble, par contre, qu'il n'y ait pas de relation directe entre la distribution des parcours et le potentiel, auquel l'électrolyse a été effectuée. En particulier, les dépôts spontanés donnent des résultats sensiblement analogues à ceux qu'on obtient avec courant.

Notons encore qu'à ces concentrations très faibles on observe au microscope une dissymétrie dans la répartition spatiale des traces. Pour des dépôts obtenus en solution 10^{-10} N, le nombre des traces est sensiblement le même dans toutes les directions; à 10^{-13} et plus encore à 10^{-14} N, le nombre des traces contenues dans le plan de visée, correspondant aux rayons émis tangentiellement à la surface, est nettement diminué; le nombre relatif des trajectoires « plongeant » verticalement, ou presque, dans la gélatine est donc considérablement augmenté. Il est, enfin, intéressant de noter que les trajectoires de parcours voisins sont souvent groupées les unes à côté des autres, c'est-à-dire que sur certains points de la surface les rayons sont plus raccourcis, sur d'autres moins.

Nous n'avons pas fait d'expériences systématiques avec des métaux autres que l'or. Un dépôt spontané obtenu sur Ag en solution 10^{-13} N a donné une distribution représentée par la figure 5. On voit que le maximum, très accentué, est situé normalement à 21,5 μ. Le pourcentage de parcours plus petits est faible, mais non négligeable. Par contre,

la distribution sur Ni et encore plus sur Pt, est notablement perturbée, comme le montrent les figures 6 et 7.

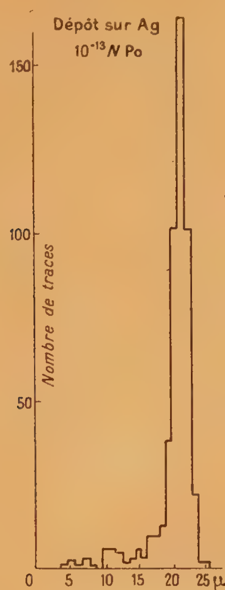


Fig. 5.

Interprétation des résultats. — Le raccourcissement des traces sur les plaques, la diminution de leur nombre dans le plan horizontal et l'absence de centres visibles dans les « étoiles » montrent

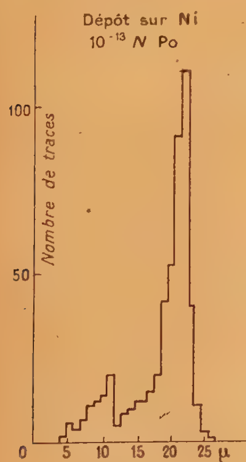


Fig. 6.

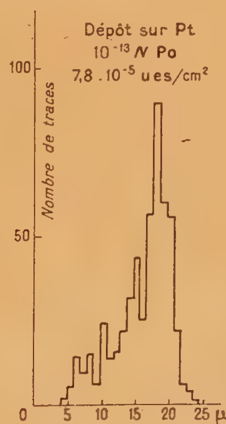


Fig. 7.

clairement qu'une fraction des atomes de Po pénètre légèrement dans le support métallique, qui absorbe ainsi une partie du parcours. L'importance relative du phénomène croît avec la diminution de concentration et du nombre des atomes déposés et dépend de la nature et de l'état de la surface. On doit en conclure que seule une fraction très réduite de celle-ci, variant avec les conditions expérimentales, laisse pénétrer les atomes. Il est logique d'identifier cette fraction avec les points de la surface où les liaisons entre les atomes métalliques sont les plus lâches, c'est-à-dire avec les centres actifs déjà mentionnés.

Le fait que, pour un nombre donné d'atomes déposés, la déformation de la distribution est plus accentuée dans les solutions diluées (10^{-13} et 10^{-14} N) peut être attribué aux causes suivantes : 1° La durée d'électrolyse de ces dernières solutions est considérablement plus grande que dans les solutions plus concentrées (8 à 10 heures au lieu d'une seconde); l'état et le nombre de centres actifs pourraient donc être modifiés au cours de l'électrolyse elle-même; 2° dans les solutions concentrées, la probabilité de rencontre des ions de Po avec des points moins « actifs » de la surface est considérablement augmentée et, par conséquent, la probabilité de s'y fixer augmente également.

Il ne s'agit certainement pas d'une simple diffusion. D'après les mesures de Rona et Schmidt [11], le coefficient de diffusion du polonium dans l'or est insignifiant à la température ordinaire : $D < 10^{-14}$ cm²/jour. Nous avons d'ailleurs vérifié que le raccourcissement des traces ne variait pas au cours de 48 heures.

Nos résultats, bien qu'imprécis au point de vue quantitatif, permettent d'expliquer les observations de Chang [12] sur l'existence d'un « spectre » des rayons α du polonium. Cet auteur, en utilisant la méthode de déviation magnétique et des sources de quelques centaines d'u.é.s. de Po déposé sur Ni, a identifié 12 groupes de particules ayant des énergies inférieures à celle de la composante principale. Les intensités relatives des groupes étaient comprises entre 10^{-5} et 10^{-4}. Chang attribua ces groupes à une structure fine des rayons α de Po. Cette interprétation a été critiquée par Feather [13] et par Zajac, Broda et Feather [14] qui ont fait remarquer que les intensités et les énergies des rayons α de Po ne permettent nullement de prévoir une telle structure. Récemment, Wadey a repris ces expériences [15] et n'a pas retrouvé les groupes. Il a suggéré que les résultats de Chang pourraient s'expliquer par diffusion de Po dans le support. Pour les raisons qui viennent d'être indiquées, nous pensons qu'ils sont dus à la micro-structure de la surface. Il est probable que si Chang avait utilisé des sources plus faibles, il aurait trouvé des rapports d'intensités plus favorables pour les groupes de plus faible énergie.

Une étude systématique des phénomènes que nous avons décrits pourrait constituer un moyen très sensible pour l'examen des états de surfaces métalliques et de leur structure ultra-fine.

Du point de vue électrochimique il est maintenant évident qu'il est imprudent de calculer le potentiel

normal d'un élément d'après les mesures de potentiels critiques faites sur des solutions très diluées. L'extrapolation pourrait être correcte pour certains systèmes (Bi sur Au) et erronnée pourd'autres. Cette conclusion est confirmée par les expériences effectuées par l'un de nous [16] sur le dépôt du thorium B, isotope de Pb, sur divers métaux. Il en résulte qu'on ne peut plus attribuer une signification quantitative au potentiel normal qui avait été calculé pour l'électrode $Po/P_0^{++++}: E_h^0 = +0{,}77$ V) à partir de mesures sur des solutions 10^{-9} N. Il semble toutefois que le potentiel ainsi calculé n'est pas très éloigné de la valeur correcte et que la place attribuée à l'électrode de Po dans la série des potentiels normaux, entre Te/Te^{++++} et Ag/Ag^{+} est justifiée pour les raisons suivantes :

1° Le potentiel critique dans les solutions indiquées est bien défini et reproductible; il est indépendant de l'acidité, de l'origine et du traitement préalable du métal et est le même sur or et argent.

2° Il s'établit, pour chaque potentiel, une répartition d'équilibre entre les ions et la phase solide, comme le montrent les expériences de dépôt et de dissolution; le processus de décharge est, dans ce sens réversible [2].

3° Le comportement des sels de Po par rapport à divers réducteurs comparé à celui d'autres métaux, est conforme à sa position entre Te et Ag [18].

4° L'extrapolation des potentiels normaux des éléments voisins du polonium dans le système périodique conduit à une valeur proche du potentiel calculé.

Les mesures directes, statiques, du potentiel électrochimique par la préparation d'une surface entièrement couverte de ^{210}Po et plongeant dans une solution contenant ses ions ont échoué [6] par suite des effets d'ionisation provoquée par la très forte densité d'activité des rayons α.

La réalisation d'une telle électrode serait possible avec un isotope dont l'activité est beaucoup moins intense. On connait déjà tous les isotopes de masses comprises entre 205 et 216 (de même que de 203 et 218). Leurs propriétés nucléaires sont généralement moins favorables pour les expériences indiquées : périodes plus courtes et énergies des rayons α supérieures ou sensiblement égales à celle de ^{210}Po. La période de ^{208}Po est de trois ans, c'est-à-dire 7,7 fois plus longue que la période de ^{210}Po, mais cette différence n'est pas suffisante pour pouvoir envisager son utilisation. Il n'est pas impossible que le polonium de masse 209, s'il existe, puisse satisfaire aux conditions nécessaires.

Note ajoutée aux épreuves. — L. B. Rogers et ses collaborateurs viennent de publier deux mémoires (*J. électrochem. Soc.*, 1949, 95, p. 25 et 33) comportant une étude expérimentale sur le dépôt électrolytique de Rd-Ag et une discussion théorique de questions touchant de très près le présent travail. Les résultats expérimentaux mettent nettement en évidence le rôle du support dans les phénomènes électrolytiques à l'échelle des indicateurs, ce qui est conforme à nos conclusions, dans lesquelles, de plus, on insiste sur l'importance de la structure hétérogène des surfaces. Quant à l'interprétation donnée par les auteurs, bien qu'elle soit exprimée dans un langage un peu différent, elle n'est pas non plus, dans son essentiel, contraire à nos conclusions et et aux idées que j'ai antérieurement développées. Certaines suppositions de Rogers méritent cependant d'être considérées de plus près et j'y reviendrai à une autre occasion. M. H.

Manuscrit reçu le 16 mai 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Hevesy et Paneth, *Wien, Ber.*, 1913, **122**, 1037, 1049; 1914, **123**, 1619.
[2] Haissinsky, *Électrochimie des Radioéléments*, (*Actual. Sci. Hermann*, n° **1009**, Paris, 1946).
[3] Haissinsky et Coche, *Ann. Meeting of the Chem. Soc.*, 1949; *J. Chem. Soc.*, London (sous presse).
[4] Mme Wertenstein, *C. R. Soc. Sci.*, Varsovie, 1917, **10**, 771.
[5] Joliot, *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 119.
[6] Haissinsky, *ibid.*, 1935, **32**, 116.
[7] Heal, *Nat. Res. Council, Montreal Labor.* Report M. C. 33.
[8] Schneidt, *Wien. Ber.* 1929, **1387**, 55; Haissinsky, *J. Chim. Phys.*, 1933, **30** 27.
[9] Haissinsky, Mme Faraggi et Coche, *Trans. Farad. Soc., Electrode Process*, 1947, 192.
[10] Mme Faraggi, *Journal de Physique*, 1946, **70**, 353.
[11] Rona et Schmidt, *Wien. Ber.* 1927, **136**, 65.
[12] Chang, *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 60.
[13] Feather, *ibid.*, 1946, **70**, 88.
[14] Zajac, Broda et Feather, *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 501.
[15] Wadey, *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1846.
[16] Coche, *C. R. Ac. Sc.*, 1947, **225**, 936.
[17] Guillot et Haissinsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1935, **2**, 239.

ÉTUDE SUR LES COEFFICIENTS SPÉCIFIQUES D'IONISATION

Par M. FABRE DE LA RIPELLE.
Institut du Radium, Paris.

Sommaire. — Le présent Mémoire est consacré à l'étude de l'ionisation des atomes par des électrons d'une énergie donnée. On y tient compte de l'influence accélératrice du noyau atomique sur l'électron primaire. On fera l'approximation, valable dans la théorie classique des chocs, qui consiste à supposer, qu'au moment du choc on peut négliger l'interaction entre l'électron atomique et le noyau par rapport à l'interaction électronique. La présente méthode, très simple, donne des résultats satisfaisants dans l'ensemble. Elle a été appliqué à l'étude de l'ionisation dans les gaz rares, puis dans l'hydrogène et la vapeur de sodium.

Nous avons enfin montré pour terminer, que la probabilité d'extraction des électrons K de l'argent par des électrons d'énergie donnée, était très bien déterminée par cette méthode.

Définition. — Considérons un électron se mouvant avec une vitesse v dans un gaz. Nous appellerons « coefficient spécifique d'ionisation » pour un électron de vitesse v, la fonction $n(v)$ telle que

$$d\nu = n(v)\,dl$$

représente le nombre d'électrons $d\nu$ libérés par ionisation le long d'un chemin infinitésimal dl par cet électron.

Calcul. — Pour simplifier le calcul du coefficient spécifique d'ionisation nous supposerons que lors d'un choc de deux électrons dont l'un est soumis à une liaison (telle que la liaison d'un électron moléculaire), l'énergie de liaison peut être négligée, ainsi que cela se fait dans la théorie classique des chocs.

Ainsi lorsqu'un électron primaire incident subira un choc contre un électron moléculaire, nous admettrons que l'électron primaire sera diffusé par cet électron de la même manière que s'il était libre au moment du choc. Puis, pour tenir compte de l'énergie de liaison, nous écrirons pour chaque électron moléculaire, qu'il n'y aura ionisation que si l'énergie perdue par l'électron primaire (transmise à l'électron moléculaire), est supérieure à une certaine énergie E_0, énergie de liaison de cet électron. Nous utiliserons comme formule de diffusion celle de Rutherford, qui donne la première approximation pour la diffusion de deux particules avec interaction coulombienne en Mécanique ondulatoire.

Ce choix d'ailleurs nous amène à négliger le phénomène d'échange possible des deux électrons, dû à leur identité.

Les principes de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement nous permettront ensuite de calculer l'énergie cinétique moyenne perdue par ionisation le long d'une trajectoire dl par l'électron ionisant.

Nous écrirons pour terminer que le nombre $d\nu$ d'électrons libérés par ionisation le long d'un chemin dl est proportionnel à la perte d'énergie cinétique subie par l'électron ionisant le long du même chemin.

Formule de Rutherford. — Si l'on a un faisceau homogène d'électrons de masse m et de vitesse v, apportant n_1 particules par unité de temps et de surface d'un écran formé d'une matière homogène contenant par unité de surface n_2 centres de forces coulombiennes (dans notre cas des électrons); le nombre $\mathcal{N}(\theta)$ des particules qui sont déviées par unité de temps et par unité d'angle solide dans des directions faisant un angle θ avec la direction d'incidence est donné par

$$\mathcal{N}(\theta) = n_1 n_2 \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \frac{\cos\theta}{\sin^4\theta}.$$

Dans le cas où l'on a un seul électron incident et une densité électronique de $\mathcal{N}$ électrons par unité de volume, alors

$$n_1 = 1, \qquad n_2 = \mathcal{N}\,dl,$$

d'où

$$\mathcal{N}(\theta) = \mathcal{N}\,dl\,\frac{e^4}{E^2}\,\frac{\cos\theta}{\sin^4\theta}, \qquad \text{avec} \quad E = \frac{1}{2}mv^2. \qquad (1)$$

Principes de conservation. — L'application de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement dans le choc entre deux particules identiques, l'une étant initialement au repos, nous donne une relation entre l'énergie perdue par la particule diffusée et l'angle θ de diffusion. Si l'on désigne par ΔE cette perte d'énergie et par E l'énergie de la particule primaire incidente nous obtenons

$$\Delta E = E\sin^2\theta. \qquad (2)$$

Diffusion ionisante et influence du noyau. — Pour que l'électron primaire provoque l'extraction

d'un électron moléculaire il est nécessaire que son énergie perdue soit supérieure ou au moins égale à l'énergie de liaison E_0 de cet électron, soit

$$\Delta E \geq E_0.$$

D'autre part l'électron ainsi libéré appartient à un édifice atomique dans lequel doit pénétrer l'électron primaire. Sous l'influence de la charge du noyau, l'électron primaire acquiert un supplément d'énergie cinétique que nous poserons égal en moyenne à χE_0, χ étant une constante de la molécule considérée; mais l'électron primaire acquiert aussi une énergie potentielle négative $-\chi E_0$ de telle manière que son énergie totale

$$E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} = (E + \chi E_0) - \chi E_0$$

reste constante.

Ainsi lors du choc de l'électron primaire contre l'électron moléculaire, tout se passera comme si l'électron primaire était animé d'un mouvement d'énergie cinétique

$$E_1 = E + \chi E_0$$

et possédait une énergie potentielle négative $-\chi E_0$. Nous aurons donc ionisation lors de la diffusion si

$$E_0 \leq \Delta E_1 \leq E_1 - \chi E_0, \tag{3}$$

qui exprime d'abord que la perte d'énergie subie par l'électron ionisant doit être supérieure à l'énergie d'ionisation E_0 et ensuite, que si la perte d'énergie subie par l'électron ionisant est supérieure à $E_1 - \chi E_0 = E$ l'énergie de l'électron ionisant devient négative ($E - \Delta E < 0$) et il reste alors prisonnier de l'édifice atomique, nous avons seulement échange entre l'électron primaire et l'électron atomique, sans qu'il y ait ionisation.

Ces conditions (3) portées dans (2) nous donnent les limites de variations de θ pour la diffusion ionisante, soit

$$\theta_0 \leq \theta \leq \theta_1,$$

avec

$$\sin\theta_0 = \left(\frac{E_0}{E_1}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \sin\theta_1 = \left(\frac{E_1 - \chi E_0}{E_1}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{E}{E_1}\right)^{\frac{1}{2}},$$

en tenant compte du fait que l'influence du noyau conduit à remplacer E par E_1 dans (2).

Perte moyenne d'énergie par électron primaire. — Revenant à la formule de Rutherford et tenant compte de l'influence du noyau, nous devrons écrire

$$\mathcal{N}(\theta) = \mathcal{N}\,dl\,\frac{e^4}{E_1^2}\,\frac{\cos\theta}{\sin^4\theta}, \tag{4}$$

la perte moyenne d'énergie subie par l'électron primaire et dûe à l'ionisation sera donc

$$dT = \int_{\theta_0}^{\theta_1} \mathcal{N}(\theta)\,\Delta E_1(\theta)\,2\pi\sin\theta\,d\theta,$$

avec

$$\Delta E_1 = E_1 \sin^2\theta,$$

qui s'intègre tout de suite et donne

$$dT = \frac{2\pi\mathcal{N}e^4}{E_1}\,\text{Log}\sin\theta\,\Big|_{\theta_0}^{\theta_1} dl,$$

c'est-à-dire si l'on pose

$$E = eV, \qquad E_0 = eV_0;$$

$$dT = \frac{\pi\mathcal{N}e^3}{V + \chi_0 V_0}\,\text{Log}\,\frac{V}{V_0}\,dl.$$

Coefficient spécifique d'ionisation. — Si nous supposons que la libération d'un électron ayant une énergie de liaison E_0, exige en moyenne une énergie kE_0 ($k \geq 1$), k devant être en toute rigueur une fonction $k(E)$ de l'énergie de l'électron primaire, mais que nous supposerons être une constante ainsi qu'il est couramment admis, nous aurons alors la relation

$$dT = kE_0\,d\nu,$$

$d\nu$ étant le nombre d'électrons, ayant une énergie de liaison E_0, libérés sur un trajet dl par l'électron primaire. Il s'ensuit immédiatement que nous avons

$$d\nu = n_0(E)\,dl$$

et

$$n_0(E) = \frac{\pi\mathcal{N}_0 e^2}{kV_0}\,\frac{1}{V + \chi_0 V_0}\,\text{Log}\,\frac{V}{V_0},$$

l'indice o indiquant que l'on a affaire à des électrons ayant une énergie de liaison E_0.

Si maintenant nous considérons un édifice électronique (atome, molécule, etc.), contenant p groupes d'électrons de même énergie de liaison E_i ($i = 1, 2, \ldots, p$), chaque groupe étant constitué de m_i électrons, et si il existe N tels édifices par unité de volume, le coefficient spécifique sera donné par

$$n(E) = n_1(E) + n_2(E) + \ldots \quad n_p(E), \tag{7}$$

avec

$$\mathcal{N}_i = N m_i.$$

Examinons maintenant d'un peu plus près le phénomène calculé, il correspond à la libération d'un électron de l'édifice atomique, le coefficient spécifique $n(E)$ ainsi calculé correspond donc en réalité au phénomène de simple ionisation, où un seul électron de l'édifice électronique a été libéré, nous l'appelerons donc dorénavant coefficient spécifique de simple ionisation, et nous le noterons par $n_s(E)$:

$$n_s(E) = \pi N e^2 \sum_1^p \frac{m_i}{k_i V_i}\,\frac{1}{V + \chi_i V_i}\,\text{Log}\,\frac{V}{V_i}. \tag{8}$$

Le coefficient spécifique total d'ionisation sera la somme des coefficients de simple, double, etc. ionisation, nous aurons donc

$$n(E) = n_s(E) + n_d(E) + \ldots + n_k(E) + \ldots, \tag{9}$$

où $n_k(E)$ désigne le coefficient de k^{uple} ionisation c'est-à-dire tel que

$$d\nu_k = n_k(E)\, dl$$

représente le nombre d'électrons libérés par phénomène de k^{uple} ionisation, sur une longueur de parcours dl, par un électron primaire ionisant d'énergie E.

Étude de $n_s(E)$. — Nous étudierons d'abord le cas simple où il n'existe qu'une seule énergie de liaison E_1, puis nous verrons que moyennant certaines approximations, souvent valables pour des atomes, le cas général se ramène à ce cas particulier. La présence de N au numérateur de $n_s(E)$ montre que pour un gaz à température donnée le coefficient spécifique de simple ionisation est proportionnel au nombre de molécules par unité de volume, et par conséquent à la pression, tant que ce gaz peut être considéré comme parfait.

Lorsque l'on n'a qu'une seule énergie de liaison E_1 nous pouvons écrire $n_s(E)$ sous la forme

$$\left.\begin{aligned} n_1(E) &= \frac{A_1}{\mu + \chi_1} \operatorname{Log} \mu, \qquad A_1 = \frac{\pi N m_1 e^2}{k V_1^2}, \\ \mu &= \frac{V}{V_1}, \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

ce qui montre que $n_1(E)$ dépend de deux coefficients A_1 et χ_1 qui pourront être déterminés par l'expérience.

Pour les déterminer nous écrirons (10) sous la forme

$$\mu + \chi_1 = A_1 \frac{\operatorname{Log} \mu}{n_1(\mu)}.$$

Ainsi, si nous construisons un graphique en portant μ (ou V) en abcisse et $x = \frac{\operatorname{Log} \mu}{n_1(\mu)_{\text{exp}}}$ en ordonnée, $n_1(\mu)_{\text{exp}}$ représentant les valeurs expérimentales de $n_1(\mu)$, la courbe $x = f(\mu)$ ainsi obtenue devra être une droite et cette droite

$$\mu + \chi_1 = A_1 x$$

nous déterminera la valeur des deux paramètres A_1 et χ_1. Nous pouvons remarquer que du fait de la nature physique même de χ les nombres fournis par l'expérience devrons toujours être positifs.

D'autre part $n_1(\mu)$ sera maximum pour une valeur μ_0 de μ telle que

$$\frac{d}{d\mu} \frac{1}{\mu + \chi_1} \operatorname{Log} \mu = 0,$$

μ_0 doit alors être solution de

$$\mu + \chi_1 = \mu \operatorname{Log} \mu, \qquad (11)$$

qui admet pour racine

$$\mu_0 = e = 2{,}718 \qquad (\text{lorsque } \chi = 0),$$

on aura donc toujours

$$\mu_0 \geqq 2{,}718 \qquad (\text{egalité pour } \chi = 0).$$

Revenons maintenant au cas général, classons les énergies de liaison par grandeurs croissantes

$$V_1 < V_2 < \ldots < V_p$$

et supposons pour simplifier que

$$\chi_1 V_1 = \chi_2 V_2 = \ldots = \chi_p V_p$$

qui donne

$$\chi_1 > \chi_2 > \ldots > \chi_p,$$

ce qui revient à favoriser les électrons ayant des niveaux d'énergie inférieurs au premier (niveaux profonds). Posant alors

$$V_i = \lambda_i V_1, \qquad \lambda_1 = 1, \qquad \lambda_i > 1 \qquad (i = 2, \ldots, p),$$

nous pouvons écrire

$$n_s(E) = \frac{\pi N e^2}{V_1} \frac{1}{V + \chi_1 V_1} \left(\sum_1^p \frac{m_i}{k_i \lambda_i} \right) \times \left[\operatorname{Log} \frac{V}{V_1} - \frac{\sum_2^p \frac{m_i}{k_i \lambda_i} \operatorname{Log} \lambda_i}{\sum_1^p \frac{m_i}{k_i \lambda_i}} \right] \qquad (12)$$

et définissant

$$\operatorname{Log} \lambda = \frac{\sum_2^p \frac{m_i}{k_i \lambda_i} \operatorname{Log} \lambda_i}{\sum_1^p \frac{m_i}{k_i \lambda_i}}, \qquad (13)$$

$$\frac{1}{k} = \sum_1^p \frac{m_i}{k_i \lambda_i}, \qquad (14)$$

nous obtiendrons finalement

$$n_s(E) = \frac{\pi N e^2}{k V_1} \frac{1}{V + \chi_1 V_1} \operatorname{Log} \frac{V}{\lambda V_1} \qquad (\lambda \geqq 1) \qquad (15)$$

qui est tout à fait semblable à la formule obtenue pour un seul niveau E_1, si l'on remplace V_1 par une certaine valeur moyenne $\lambda V_1 \geqq V_1$ dans la fonction Log. Pour nous rendre compte de l'influence de la séparation des niveaux électroniques sur $n_s(E)$ nous allons considérer le cas particulier où nous avons deux niveaux distincts, et nous ferons la simplification qui semble légitime et qui est toujours approximativement réalisée

$$k_1 = k_2,$$

alors

$$\operatorname{Log} \lambda = \frac{m_2}{m_2 + m_1 \lambda_2} \operatorname{Log} \lambda_2 \qquad (\lambda_2 \geqq 1),$$

lorsque λ_2 varie, Log λ qui part de zéro pour $\lambda_2 = 1$ croît jusqu'à un certain maximum Log λ_m atteint,

lorsque

$$\operatorname{Log} \lambda_2 = 1 + \frac{m_2}{m_1 \lambda_2},$$

puis décroît ensuite jusqu'à zéro quand λ_2 croît indéfiniment. Ainsi lorsque l'on admet $k_1 = k_2$, on a toujours pour $\frac{m_2}{m_1}$ donné $\lambda \leq \lambda_m$ ce qui correspond pour $m_2 = m_1$ à

$$\lambda V_1 \leq 1{,}32\, V_1 \qquad (\text{égalité pour } \lambda_2 = 3{,}60)$$

et pour $m_2 = 2\, m_1$ à

$$\lambda V_1 \leq 1{,}58\, V_1 \qquad (\text{égalité pour } \lambda_2 = 4{,}33),$$

nous voyons que de toute façon la correction à faire sur V_1 est assez faible, et nous vérifierons que dans presque toutes les vérifications expérimentales que nous donnerons il est suffisant de faire $\lambda = 1$.

Quant à la valeur de k nous avons

$$k = \frac{k_1}{m_1} \left[\frac{1}{1 + \frac{m_2}{m_1 \lambda_2}} \right], \qquad \text{avec} \quad k_2 = k_1,$$

c'est donc une fonction croissante de λ_2 qui part de la valeur $\frac{k_1}{m_1 + m_2}$ pour $\lambda_2 = 1$ et tend vers $\frac{k_1}{m_1}$ lorsque λ_2 croît indéfiniment.

Il ressort de cette discussion qu'il sera en général possible de représenter le coefficient de simple ionisation par

$$n_s(E) = \frac{\pi N e^2}{k V_1} \frac{1}{V + \chi_1 V_1} \operatorname{Log} \frac{V}{\lambda V_1},$$

c'est-à-dire par

$$n_s(E) = \frac{A}{\mu + \chi} \operatorname{Log} \mu,$$

avec

$$A = \frac{\pi N e^2}{\lambda k V_1^2}, \qquad \chi = \frac{\chi_1}{\lambda}, \qquad V = \mu \lambda V_1 \tag{16}$$

et que l'on pourra la plupart du temps se contenter de l'approximation $\lambda = 1$, V_1 étant le potentiel de simple ionisation.

Probabilité de simple ionisation lors d'un choc moléculaire. — Pour pouvoir calculer le coefficient spécifique de double ionisation $n_d(E)$, il nous faut d'abord évaluer la probablité pour que le choc d'un électron d'énergie E sur une molécule y provoque la libération d'un électron moléculaire. Nous assimilerons notre molécule à une sphère de rayon R et de section de choc $\sigma = \pi R^2$. Sur un parcours dl, dans un gaz contenant N molécules par unité de volume, notre électron primaire subit en moyenne un nombre de choc $\nu_0 = N \sigma \mathrm{d}l$. La probabilité pour que l'un de ces chocs soit ionisant sera donc

$$P_1(E) = \frac{\text{nombre de chocs simplement ionisants}}{\text{nombre total des chocs}} = \frac{n_s(E)\, \mathrm{d}l}{\nu_0},$$

d'où

$$P_1(E) = \frac{A}{N\sigma} \frac{1}{\mu + \chi} \operatorname{Log} \mu. \tag{17}$$

Ainsi la probabilité pour qu'un électron d'énergie $E = \mu \lambda E_1$ provoque une simple ionisation lors d'un choc moléculaire sera

$$P_1(\mu) = \frac{B'_1}{\mu + \chi} \operatorname{Log} \mu, \qquad B'_1 = \frac{A}{N\sigma}. \tag{18}$$

Il est à noter que l'on doit avoir

$$\frac{B'_1}{\mu + \chi} \operatorname{Log} \mu \leq 1 \qquad (\text{et ceci quelque soit } \mu)$$

et en particulier, si μ_0 est la valeur qui rend maximum le premier membre

$$B'_1 \leq \frac{\mu_0 + \chi}{\operatorname{Log} \mu_0},$$

ce qui nous fournit une limite inférieure de σ, et par là du rayon moléculaire R :

$$R \geq \left[\frac{A \operatorname{Log} \mu_0}{\pi N (\mu_0 + \chi)} \right]^{\frac{1}{2}}. \tag{19}$$

Coefficient spécifique de double ionisation par électron primaire. — Nous ne nous préoccupons dans tout ce qui va suivre que du phénomène de double ionisation produit par le choc successif de l'électron primaire sur deux électrons appartenant à la même molécule, à l'exclusion de la double ionisation qui pourrait être produite par des phénomènes purement quantiques tels que l'éjection d'électrons secondaires par désexcitation moléculaire.

Pour calculer le coefficient spécifique de double ionisation nous calculerons d'abord la probabilité pour qu'un choc soit doublement ionisant.

Il nous suffit pour cela d'écrire que la probabilité d'un choc doublement ionisant est égale à la probabilité pour qu'un premier électron soit libéré, multiplié par la probabilité qu'un deuxième électron soit libéré sachant qu'un premier a déjà été libéré, c'est-à-dire, sachant d'abord que l'énergie de liaison de ce deuxième électron est celle d'un électron appartenant à une molécule déjà une fois ionisée, et ensuite que l'électron ionisant a déjà perdu une énergie que nous supposerons être égale à l'énergie moyenne d'ionisation λE_1; ce que nous symboliserons par l'équation

$$P_2(E) = P_1(E)\, P_{12}(E - \lambda E_1).$$

Nous connaissons $P_1(E)$ d'après (17). Pour simplifier le calcul de $P_{12}(E - \lambda E_1)$, nous supposerons que nous avons affaire à des probabilités indépendantes. $P_{12}(E - \lambda E_1)$ représente alors la probabilité pour qu'un électron d'énergie $(E - \lambda E_1)$ ionise une fois une molécule déjà ionisée, c'est-à-dire contenant un électron de moins qu'une molécule neutre.

Si nous nous restreignons au cas $\lambda = 1$ où il

n'existe qu'un seul niveau d'énergie E_1 nous avons

$$B'_1 = m_1 \frac{\pi e^2}{(kV_1)\sigma V_1},$$

où nous avons mis kV_1 entre parenthèses pour rappeler que cela représente l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron appartenant à une molécule neutre. Considérons maintenant une molécule ionisée, m_1 deviendra $(m_1 - 1)$ et kV_1 deviendra $k'W_1$, W_1 étant l'énergie d'ionisation d'une molécule ionisée. Et B'_1 deviendra alors

$$B''_1 = (m_1 - 1)\frac{\pi e^2}{(k'W_1)\sigma V_1}.$$

Si l'électron incident arrive dans une molécule ionisée, son énergie cinétique augmentera, du fait de l'attraction des noyaux, d'une certaine quantité $\chi'_1 E_1$ en moyenne, avec $\chi'_1 > \chi_1$, on aura donc pour une molécule ionisée la probabilité d'extraction d'un électron

$$P_i(E) = \frac{(m_1 - 1)\pi e^2}{k'W_1\sigma V_1} \frac{1}{\mu + \chi'_1} \operatorname{Log} \frac{V_1}{W_1}\mu,$$

avec

$$\mu = \frac{E}{E_1} = \frac{V}{V_1}.$$

Mais l'électron qui provoque la deuxième ionisation se trouve dans une molécule encore neutre au moment de la deuxième ionisation, nous devons donc avoir $\chi'_1 = \chi_1$ dans ce cas particulier on obtient finalement

$$P_{12}(E - E_1) = \frac{(m_1 - 1)\pi e^2}{k'W_1\sigma V_1} \times \frac{1}{\mu + \chi_1 - 1} \operatorname{Log} \frac{V_1}{W_1}(\mu - 1), \qquad (20)$$

le coefficient spécifique de double ionisation sera alors donné par

$$n_d(E) = 2N\sigma P_2(E), \qquad (21)$$

soit deux fois le nombre de chocs doublement ionisants. En explicitant, on obtiendra

$$\left.\begin{aligned} n_d(E) &= \frac{A_1}{\mu + \chi_1}\operatorname{Log}\mu \times \frac{B_1}{\mu + \chi_1 - 1}\operatorname{Log}\frac{V_1}{W_1}(\mu - 1), \\ B_1 &= \frac{2(m_1 - 1)\pi e^2}{k'W_1\sigma V_1}. \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

Dans le cas où $\lambda \neq 1$, un raisonnement analogue à celui que nous avons donné pour la simple ionisation nous conduirait à la formule

$$n_d(E) = \frac{A}{\mu + \chi}\operatorname{Log}\mu \times \frac{B}{\mu + \chi - 1}\operatorname{Log}\frac{\lambda V_1}{\lambda' W_1}(\mu - 1),$$

avec

$$\mu = \frac{V}{\lambda V_1} \qquad (\lambda' \geqq 1),$$

λ' étant un facteur correctif provenant d'une certaine valeur moyenne prise sur les niveaux de la molécule ionisée.

Étude de $n_d(E)$. — Nous ne ferons cette étude que dans le cas simple où

$$\lambda = \lambda' = 1.$$

D'après (22) nous remarquons que lorsque $n_s(E)$ est déterminé (c'est-à-dire A_1 et χ_1 donné), $n_d(E)$ ne dépend plus que d'une seule constante arbitraire B_1 D'autre part $n_d(E)$ ne commence à avoir une valeur non nulle [$n_d(E) < 0$ est à éliminer] que si $\left(\frac{V_1}{W_1}\right)(\mu - 1) \geqq 1$, c'est-à-dire pour

$$V \geqq V_1 + W_1,$$

ainsi que cela devait être.

Si nous considérons l'expression (22) et que nous posons

$$R(E) = \frac{n_d(E)}{n_s(E)},$$

nous avons

$$R(E) = \frac{B_1}{\mu + \chi_1 - 1}\operatorname{Log}\frac{V_1}{W_1}(\mu - 1).$$

Or la valeur $R(E)$ peut être connue expérimentalement, soit $R(E)_{\text{exp}}$ sa valeur, nous aurons

$$\mu + (\chi_1 - 1) = \frac{B_1}{R(E)_{\text{exp}}}\operatorname{Log}\frac{V_1}{W_1}(\mu - 1),$$

et si maintenant nous posons

$$x_d = \frac{1}{R(E)_{\text{exp}}}\operatorname{Log}\frac{V_1}{W_1}(\mu - 1)$$

et que nous construisons la courbe $x_d = \varphi(\mu)$, cette courbe devra être une droite qui nous déterminera la valeur de B_1.

Il est à remarquer qu'une droite dépend de deux paramètres arbitraires, et que nous n'en avons ici qu'un seul, soit B_1; ainsi en écrivant que pour une valeur donnée μ_1, la droite passe un point $x_d(\mu_1)$ [déterminé par la valeur expérimentale $R(E)_{\text{exp}}$], on obtiendra la valeur de B_1, et cette valeur doit être telle que la droite

$$x_d = \frac{1}{B_1}(\mu + \chi_1 - 1)$$

passe par tous les autres points de $x_d = \varphi(\mu)$ ce qui nous fournit une manière assez sûre de vérifier la théorie.

Détermination expérimentale. — Le principe de la méthode utilisée pour la mesure du coefficient spécifique total d'ionisation réside dans le dénombrement exact du nombre d'ions créés par centimètre de parcours, par un faisceau d'électrons de vitesse homogène, traversant une épaisseur de gaz assez petite et sous pression assez basse pour que, sur le parcours offert, chaque électron ne puisse, avec une très grande probabilité, subir qu'un seul choc. Pour cela on accélère sous une différence de potentiel donné des électrons émis par un filament

incandescent, puis on leur fait traverser une épaisseur connue de gaz, à faible pression et à température déterminée, et l'on recueille sur une électrode les ions positifs produits. La connaissance de l'intensité du faisceau d'électrons monocinétiques et du courant ionique nous permettra ainsi de déterminer le coefficient spécifique total d'ionisation.

Pour avoir les coefficients spécifiques de multiple ionisation on procède de la même manière, mais au lieu de recueillir les ions positifs, on les accélère et l'on mesure, après séparation des différentes sortes d'ions au spectrographe de masse, le courant relatif à chaque sorte d'ions fournie.

Il faut remarquer que, lorsqu'ils utilisent le spectrographe de masse, les expérimentateurs donnent en général pour chaque sorte d'ions le courant ionique, fonction de l'énergie des électrons ionisants, en unités arbitraires, ce qui ne permet de déterminer les coefficients spécifiques qu'en valeur relative.

Vérification expérimentale. — Nous étudierons d'abord les gaz rares dont on a établi les coefficients de multiples ionisations, rapportées à une pression de 1 mm de mercure et une température de 0° C, pour l'hélium, le néon et l'argon, et dont on connaît pour le krypton et le xénon, l'analyse au spectrographe de masse.

Nous étudierons ensuite un gaz du type bimoléculaire et nous choisirons le plus simple, l'hydrogène moléculaire H_2, en tenant compte d'une manière approximative des phénomènes de dissociation. Nous montrerons que notre théorie s'applique aussi aux vapeurs des métaux alcalins et nous prendrons comme exemple le sodium. Et nous terminerons en étudiant le cas particulier de l'ionisation des électrons du niveau K de l'argent soumis à l'action d'un faisceau cathodique monocinétique et nous verrons que notre théorie, malgré que nous n'y ayons pas incorporé les corrections relativistes, donne un résultat satisfaisant.

Nous donnons pour commencer les valeurs des potentiels d'ionisation que nous utiliserons par la suite :

	V_1.	W_1.
Hélium	24,46	54,14
Néon	21,47	40,9
Argon	15,7	27,8
Krypton	13,94	24,8
Xénon	12,08	–
Hydrogène	15,6	–
Sodium	5,12	

Argon [1], [2]. — Nous avons fait une étude complète de ce gaz dont nous donnons (*fig.* 1) la courbe $x = f(\mu)$. Les points se placent bien sur une droite ainsi que l'on peut le vérifier, sauf pour les valeurs de V comprises dans l'intervalle 24-60 V qui correspond à une singularité de la courbe expérimentale, celle-ci possédant alors une bosse et deux points anguleux pour 24 et 60 V. Cette droite nous

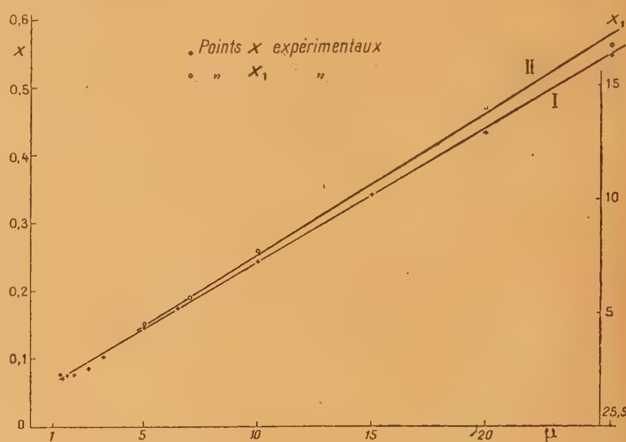


Fig. 1.

permet de déterminer nos coefficients A et χ, nous obtenons ainsi

$$A_{Ar} = 53,5, \qquad \chi_{Ar} = 2,9.$$

Sur la figure 2 nous donnons la courbe

$$n_s(\mu) = \frac{53,5}{\mu + 2,9} \operatorname{Log} \mu.$$

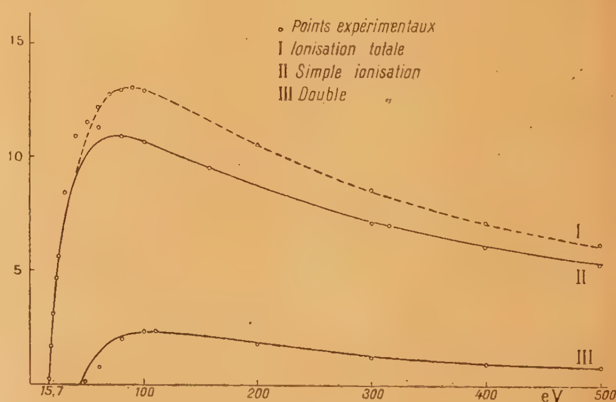


Fig. 2.

Si nous construisons maintenant (*fig.* 1) la courbe relative à la seconde ionisation, nous voyons que ces points se placent d'une façon très exacte, suivant une droite.

Si d'autre part nous écrivons que cette droite

$$\mu + \chi - 1 = B_1 x_d$$

passe par le point

$$\mu = 25,5, \qquad x_d = 16,9$$

et si nous prenons $\chi = 2{,}9$ nous obtenons

$$B_1 = 1{,}61$$

et nous voyons alors que la droite

$$\mu + 1{,}9 = 1{,}61\, x_d$$

passe par tous les autres points expérimentaux, ce qui est en excellent accord avec notre théorie, et ce qui prouve que la majorité des ions doublement ionisés sont produits par des électrons primaires.

Nous donnons sur la figure 2 la courbe

$$n_d(\mu) = \frac{53{,}5}{\mu + 2{,}9} \operatorname{Log} \mu \times \frac{1{,}61}{\mu + 1{,}9} \operatorname{Log} \frac{15{,}7}{27{,}8}(\mu - 1).$$

Enfin si nous négligeons la triple ionisation, le coefficient total d'ionisation sera donné par

$$n(E) = n_s(E) + n_d(E).$$

C'est cette courbe soit

$$n(E) = n(\mu E_0) = \frac{53{,}5}{\mu + 2{,}9} \operatorname{Log} \mu \times \left[1 + \frac{1{,}61}{\mu + 1{,}9} \operatorname{Log} \frac{15{,}7}{27{,}8}(\mu - 1)\right],$$

qui est représentée en coordonnées logarithmiques sur la figure 3 (courbe I). D'autre part, d'après la définition même de A_1 et B_1 nous avons

$$N\sigma = \frac{2(m_1 - 1)}{m_1} \frac{kV_1}{k'W_1} \frac{A_1}{B_1}.$$

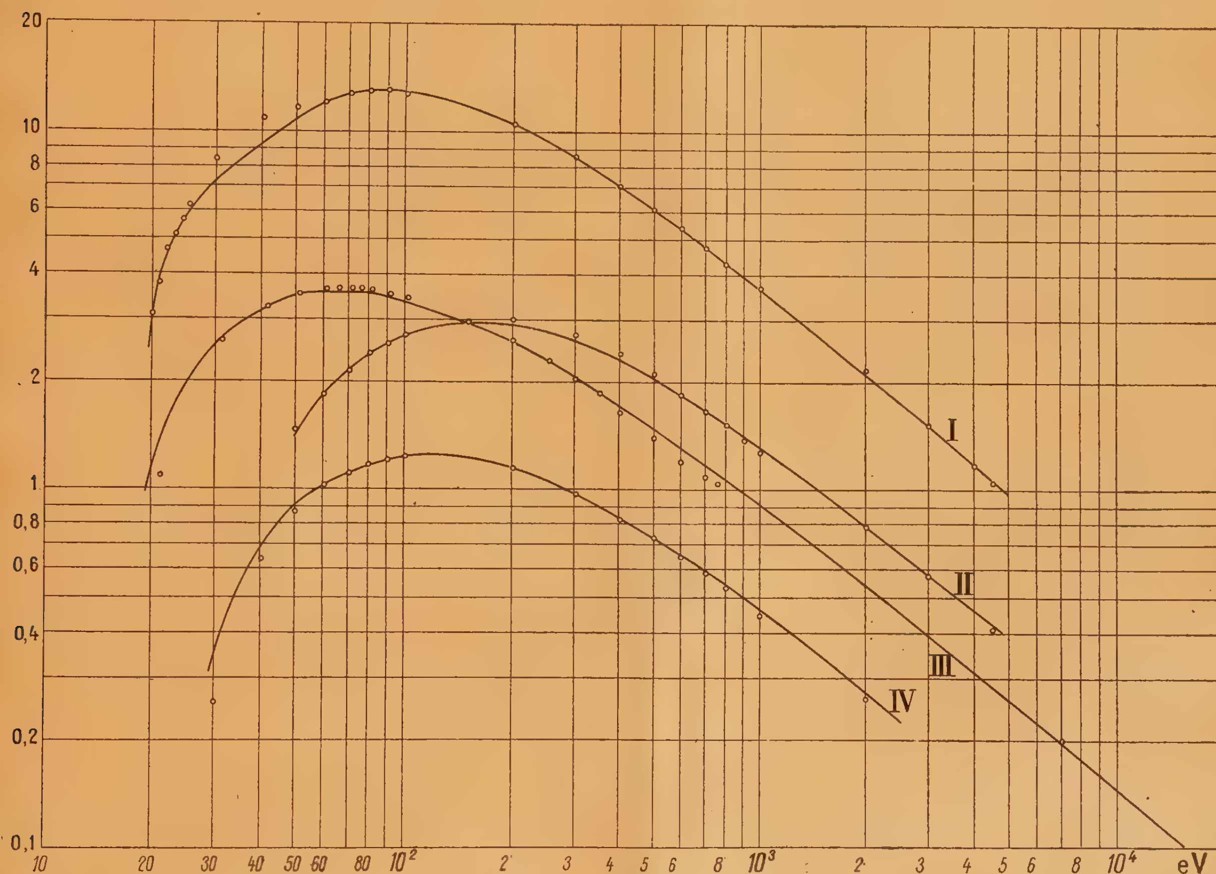


Fig. 3. — Coefficients spécifiques totaux d'ionisation.
I. Argon; II. Néon; III. Hydrogène; IV. Hélium.

Si en première approximation on prend $k' = k$ nous aurons

$$N\sigma \sim \frac{2(m_1 - 1)}{m_1} \frac{V_1}{W_1} \frac{A_1}{B_1}$$

et si l'on prend $m_1 = 8$, ce qui revient à admettre que seuls les électrons de la couche extérieure contribuent d'une manière appréciable à l'ionisation

$$N\sigma = \frac{2 \times 7}{8} \frac{15{,}7}{27{,}8} \frac{53{,}5}{1{,}61} = 32{,}7\,\text{cm}^2,$$

qui correspond à un libre parcours moyen de l'électron (1 mm de mercure, 0° C)

$$\lambda_e = \frac{1}{N\sigma} = 0{,}34\,\text{mm}.$$

Ainsi notre électron subit en moyenne 33 chocs par centimètre de trajectoire dans de l'argon à 0° C et 1 mm de mercure; comme d'autre part le coefficient spécifique d'ionisation a un maximum égal à 13 pour une énergie de l'ordre de 90 V de l'électron primaire, on voit que pour un électron ayant une énergie voisine de celle correspondant au maximum de pouvoir ionisant, plus du tiers des chocs qu'il subit sur les atomes du gaz sont ionisants. De la valeur de $N\sigma$, nous pouvons tirer le rayon de l'atome d'argon, à l'approximation de la théorie cinétique des gaz. Pour un gaz à 0° C sous une pression de 1 mm de mercure on a

$$R = 0{,}299.10^{-8}(N\sigma)^{\frac{1}{2}},$$

on obtient ainsi pour l'argon

$$R_{\mathrm{Ar}} = 1{,}70.10^{-8}\,\mathrm{cm},$$

ce qui est bien de l'ordre de grandeur des nombres fournis par l'expérience.

De l'équation (10) nous pouvons aussi tirer la valeur de k, nous avons en effet

$$k = \pi N e^2 \frac{m_1}{A_1 V_1^2}.$$

A 0° C et pour une pression de 1 mm Hg, le nombre de molécules par centimètre cube est

$$N = 3{,}56.10^{16},$$

d'où, si V_1 est exprimé en volt :

$$k = 2{,}28.10^3 \frac{m_1}{A_1 V_1^2}.$$

Si nous supposons maintenant, comme précédemment, que seuls les électrons de la couche extérieure contribuent d'une manière appréciable à l'ionisation nous aurons

$$m_1 = 8,$$

on trouve alors

$$k_{\mathrm{Ar}} = 1{,}38.$$

L'énergie moyenne perdue par paire d'ions formés, en considérant uniquement les phénomènes d'ionisation sera donc

$$E_{\mathrm{Ar}} = k_{\mathrm{Ar}} V_1 = 21{,}6\,\mathrm{eV},$$

qui est à comparer avec la valeur $\overline{E}_{\mathrm{Ar}} = 25{,}4$ eV obtenue pour des particules α.

Krypton. Xénon [3]. — Nous donnons figure 4 les courbes $x = f(\mu)$ pour le krypton et le xénon; on voit que les points expérimentaux se répartissent bien le long de droites. Comme nous ne connaissons le courant ionique qu'en unités arbitraires nous ne pouvons déterminer A_1 avec les droites données, car si l'on a deux points (μ_1, x_1) et (μ_2, x_2) de la droite on obtient

$$A_1 = \frac{\mu_2 - \mu_1}{x_2 - x_1},$$

ainsi A dépend de x en valeur absolue, tandis que l'on a

$$\chi_1 = \frac{x_1\mu_2 - \mu_1 x_2}{x_2 - x_1},$$

qui ne dépend que du rapport $\frac{x_2}{x_1}$ on pourra ainsi quand même déterminer χ_1.

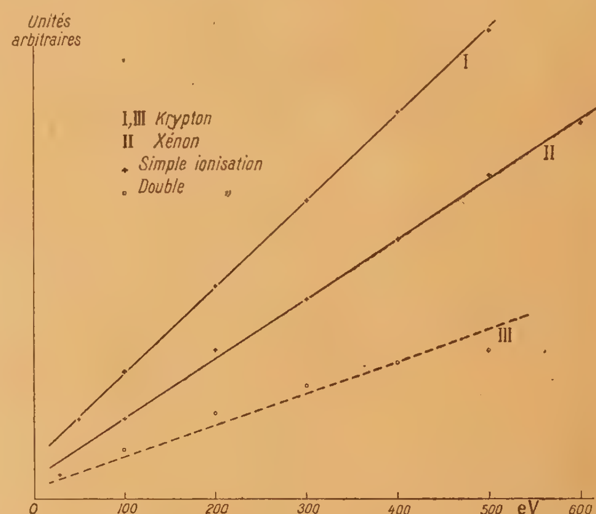


Fig. 4.

Avec les deux droites du graphique on obtient

$$\chi_{\mathrm{Kr}} = 3{,}08, \qquad \chi_{\mathrm{Xe}} = 2{,}90.$$

Nous avons représenté sur le même graphique les points relatifs à la double ionisation du krypton, mais ici l'accord est moins bon que pour l'argon, et si l'on écrit que la droite

$$\mu + \chi_{\mathrm{Kr}} - 1 = B_1 x_1$$

passe par le point

$$\mu = \frac{400}{28{,}9} = 28{,}7, \qquad x_1 = 12,$$

on obtient la droite figurée en pointillé qui correspond à $B_1 = 2{,}48$.

Sur la figure 5 sont représentés les graphiques relatifs aux coefficients de simple ionisation pour le krypton et le xénon, et de double ionisation pour le krypton, les ordonnées représentant le courant des ions positifs en unités arbitraires.

Néon [1]. — Nous rencontrons ici le premier gaz pour lequel il soit nécessaire de tenir compte de la différence d'énergie des électrons constituant l'atome

et qui nous oblige à faire appel à une énergie moyenne d'ionisation. La comparaison avec les courbes expérimentales nous montre que le choix de $\lambda V_1 = 33$ V comme potentiel moyen d'ionisation,

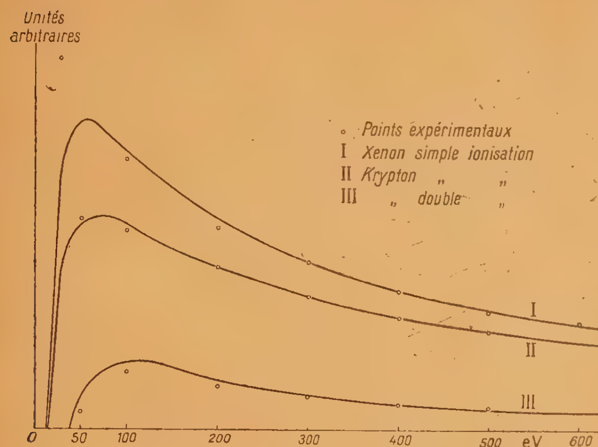


Fig. 5.

donne des résultats satisfaisants. La courbe donnant le coefficient spécifique de simple ionisation est correctement représenté par

$$n_s(E) = \frac{377}{V+63} \operatorname{Log} \frac{V}{33},$$

l'accroissement moyen d'énergie de l'électron primaire dans le champ du noyau étant alors de 63 eV. Dans la formule de la double ionisation, pour tenir approximativement compte de la séparation des niveaux électroniques, nous avons été amené à prendre un potentiel moyen de double ionisation

$$\lambda' W_1 = W_1 + (\lambda V_1 - V_1) = 53 \text{ V}$$

et nous avons trouvé pour représenter le coeffieient de double ionisation

$$n_d(E) = n_s(E) \frac{36,5}{V+175} \operatorname{Log} \frac{V-33}{53}.$$

Il nous faut remarquer que 175 V ne représente plus la valeur $(\chi - 1) V_1$ que donnerait la formule théorique, nous ne sommes plus en effet dans le cas d'un ensemble électronique qui puisse être considéré comme ayant la même énergie. Nous donnons figure 3 (courbe II), le coefficient spécifique total d'ionisation

$$n(E) = n_s(E) + n_d(E)$$
$$= \frac{377}{V+63} \operatorname{Log} \frac{V}{33} \left[1 + \frac{36,5}{V+175} \operatorname{Log} \frac{V-33}{53}\right].$$

La coïncidence avec les valeurs expérimentales est encore satisfaisante.

Hélium [1]. — La comparaison avec les valeurs expérimentales nous a conduit à prendre

$$n_s(E) = \frac{5,17}{\mu + 2,03} \operatorname{Log} \mu$$

et

$$n_d(E) = \frac{5,17}{\mu + 2,03} \operatorname{Log} \mu \times \frac{0,57}{\mu + 1,03} \operatorname{Log} \frac{24,46}{54,14} (\mu - 1).$$

La courbe donnant le coefficient spécifique total d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons primaires a été reproduite sur la figure 3 (courbe IV).

La section spécifique de choc pour l'hélium à 1 mm Hg et 0° C obtenue à partir des valeurs

$$A_1 = 5,17, \qquad B_1 = 0,57$$

sera alors

$$N\sigma = 4,1 \text{ cm}^2,$$

qui correspond à un libre parcours moyen de l'électron

$$\lambda_e = 2,45 \text{ mm}$$

et à un rayon de l'atome d'hélium

$$R = 0,6 \cdot 10^{-8} \text{cm},$$

le calcul de k donne

$$k = 1,47,$$

qui correspond à une perte moyenne d'énergie de

$$kE_1 = 36 \text{ eV}$$

pour la production d'une paire d'ions, valeur qui semble un peu trop élevée.

Hydrogène [4]. — Nous avons ici affaire à un gaz diatomique et les processus de dissociation vont en compliquer l'étude. Nous aurons un processus de simple ionisation, lorsqu'un électron moléculaire sera libéré sans qu'il y ait dissociation, ce qui correspond au schéma



$$H_2 + 15,6 \text{ eV} \rightarrow H_2^+ + e,$$

nous donnerons figure 6 la courbe $x = f(\mu)$ correspondant à ce cas.

A côté de ce phénomène nous avons à considérer celui de la dissociation moléculaire suivie d'ionisation, due à un réarrangement de la molécule après le choc, il peut être schématisé par



$$H_2 + W \rightarrow H + H^+ + e + E_{cin}.$$

Expérimentalement on a observé deux tels phénomènes :




$$H_2 + 18 \text{ eV} \rightarrow H^+ + H + e,$$
$$H_2 + 26,1 \text{ eV} \rightarrow H^+ + H + e + E_{cin}.$$

Dans le premier, la molécule est simplement dissociée en un atome d'hydrogène, un proton et un électron, il représente un pourcentage sensiblement constant (0,84 pour 100) du coefficient spécifique total d'ionisation. Dans le second cas par contre,

la molécule se dissocie en deux parties, chacune d'elles emportant une certaine quantité d'énergie cinétique dont le total est au moins de 10,5 eV et ce processus, plus important que le premier, commence par croître avec l'énergie de l'électron primaire, et finit à partir de 400 eV environ par représenter un pourcentage sensiblement constant

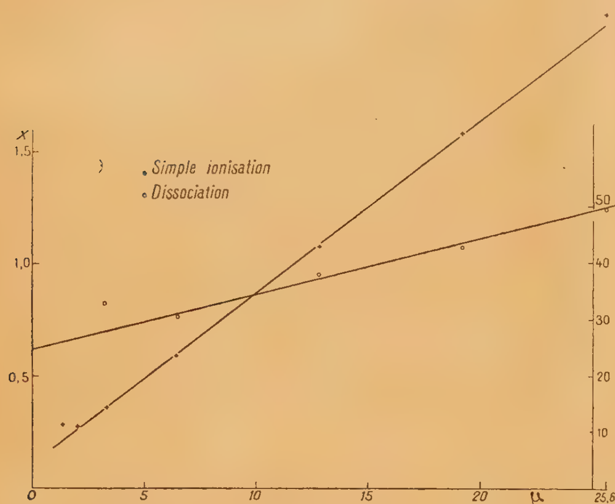


Fig. 6.

du coefficient spécifique total d'ionisation. Pour traiter ce phénomène, nous avons essayé de l'assimiler à un choc double, analogue à un processus de double ionisation par électron primaire, la courbe $x_d = \varphi(\mu)$, avec

$$x_d = \frac{1}{R} \operatorname{Log} \frac{15,6}{10,5}(\mu - 1),$$

devrait alors représenter une droite, R étant le rapport entre le nombre de molécules ionisées avec dissociation et le nombre de molécules ionisées sans dissociation. La courbe $x_d = \varphi(\mu)$ (*fig.* 6) est bien approximativement linéaire, ce qui pourrait en partie justifier la manière très approchée dont on a tenté de calculer le phénomène.

Les données expérimentales nous permettent de déterminer les valeurs

$$A_1 = 13,3, \qquad \chi_1 = 1,59.$$

Quand nous avons étudié l'argon, nous avons supposé que seul les électrons de la couche extérieure intervenaient d'une façon importante dans les phénomènes d'ionisation et que ces électrons avaient tous une énergie de liaison très voisine de l'énergie d'ionisation $E_1 = 15,7$ eV or justement ici nous avons affaire à des électrons ayant une énergie de liaison (15,6 eV) très peu différente de ceux de l'argon, ces deux groupes d'électrons doivent donc se comporter de la même manière vis-à-vis de l'ionisation, et si l'on se rappelle la définition de A_1 avec

$$(m_1)_{\mathrm{Ar}} = 8, \qquad (m_1)_{\mathrm{H_2}} = 2,$$

on voit que l'on doit avoir

$$(A_1)_{\mathrm{Ar}} \sim 4(A_1)_{\mathrm{H_2}}$$

et la coïncidence

$$4(A_1)_{\mathrm{H_2}} = 53,2, \qquad (A_1)_{\mathrm{Ar}} = 53,5$$

est très remarquable.

Le phénomène de simple ionisation sera alors représenté par

$$n_s(E) = \frac{13,3}{\mu + 1,59} \operatorname{Log} \mu.$$

En nous servant de la seconde droite de la figure 6 nous trouvons pour représenter le second phénomène de dissociation, l'expression

$$n_d(E) = n_s(E) \frac{1,06}{\mu + 26,8} \operatorname{Log} \frac{15,6}{10,5}(\mu - 1).$$

Le premier phénomène de dissociation interviendra d'une manière constante puisqu'il représente un pourcentage constant du coefficient spécifique total d'ionisation. En tenant compte de toutes ces données on obtient pour expression du coefficient spécifique total d'ionisation

$$n(E) = \frac{13,3}{\mu + 1,59} \operatorname{Log} \mu \times \left[1 + 0,0091 + \frac{1,06}{\mu + 26,8} \operatorname{Log} \frac{15,6}{10,5}(\mu - 1)\right],$$

lorsque

$$E \leqq 400 \text{ eV}$$

et

$$n(E) = \frac{14,38}{\mu + 1,59} \operatorname{Log} \mu,$$

au delà de 400 eV la contribution dûe au deuxième phénomène de dissociation étant alors constante.

Nous avons représenté sur la figure 3 (courbe III) la courbe donnant $n(E)$ que jusqu'à une énergie de 15.000 eV on a pu vérifier la concordance entre les courbes théoriques et expérimentales jusqu'à des énergies de l'ordre de 30 000 eV.

Sodium [3]. — L'étude de l'ionisation de la vapeur de sodium par un faisceau d'électrons d'énergie déterminée a été faite au spectrographe de masse, la courbe $x = f(\mu)$ que l'on peut ainsi calculer se montre bien rectiligne, elle nous permet de déterminer

$$\chi_1 = 0,07$$

et l'on voit que pour la vapeur de sodium, l'influence de la charge du noyau sur l'électron primaire ionisant est très faible. Nous donnons figure 7, le courant des ions positifs en fonction de l'énergie des électrons primaires.

Argent [5]. — La mesure de la probabilité d'ionisation par chocs électroniques pour les électrons K de l'argent a été déterminé en mesurant l'intensité absolue du rayonnement X caractéristique émis par une cible mince. La probabilité étant définie comme le nombre d'électrons libérés par électron incident et par atome

$$\Phi(\mu) = \frac{N_{KI}}{N_E} \frac{1}{n X_0},$$

où N_{KI} est le nombre d'ionisations K produits par N_E électrons traversant une cible d'épaisseur X_0 contenant n atomes par centimètres cube.

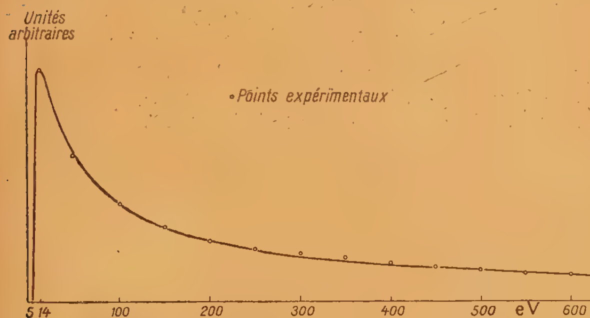


Fig. 7.

On voit alors que $\Phi(\mu)$ représente la probabilité pour qu'un atome soit ionisé sur son niveau K par un électron primaire. L'argent ayant deux électrons K, notre théorie conduit, pour la probabilité d'ionisation, à l'expression

$$\Phi(\mu) = \frac{2\pi e^2}{k V_1^2} \frac{1}{\mu + \chi_1} \operatorname{Log}\mu \qquad (V_1 = 2,55.10^4 \mathrm{V}).$$

Pour

$$E = 7.10^4 \mathrm{eV} \qquad (\mu = 2,75),$$

l'expérience fournit la valeur

$$\Phi(\mu) = (4,80 \pm 0,43).10^{-23} \mathrm{cm}^2.$$

Nous donnons sur la figure 8, la courbe obtenue en prenant

$$k = 1,04, \qquad \chi_1 = 1,25,$$

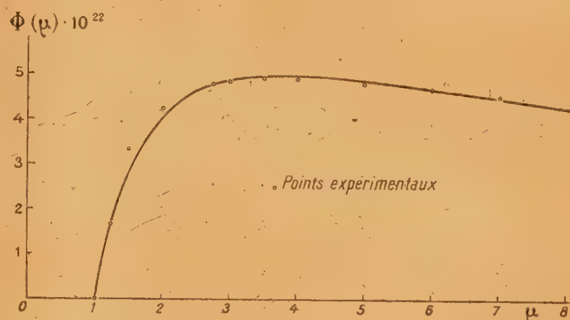


Fig. 8.

la concordance entre la courbe théorique et les points expérimentaux est tout à fait remarquable.

Conclusion. — Nous voyons que la manière très simple dont nous avons envisagé le calcul des chocs électroniques nous a conduit cependant, à des résultats dans l'ensemble satisfaisant, bien que nous n'ayons fait aucune hypothèse particulière sur la nature des liaisons atomiques.

Nous réservons pour une publication ultérieure le traitement relativiste de la question, obtenu en appliquant la même méthode.

Nous remercions MM. Perrin et Laporte du bienveillant intérêt qu'ils ont porté à ce travail et des conseils qu'ils nous ont prodigué.

Manuscrit reçu le 6 avril 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Smith. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1293. — Bleakney. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1303.
[2] *Rev. of. Scient. Inst.*, 1948, Vol. **19**, n° **12**, 842.
[3] Smith et Tate. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 773.
[4] Smith et Tate. — *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 270.
[5] J. C. Clark. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 30.

AU SUJET DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU CRISTALLIN [1]

Par ALEXANDRE IVANOFF.
Professeur à l'École supérieure de Physique et de Chimie industrielles.

Sommaire. — L'étude expérimentale de l'aberration sphérique de l'œil montre que l'on peut distinguer dans la partie du cristallin non recouverte par l'iris deux régions assez distinctes. Pour une distance à l'axe supérieure à 0,5 mm le cristallin est une lentille presque parfaitement stigmatique, dont l'indice moyen décroît de l'axe vers la périphérie suivant la loi $n = n_0 - 0{,}002\ h^2$. La majeure partie de la convergence de cette lentille est due à son hétérogénéité et non à sa courbure. Pour une distance à l'axe inférieure à 0,5 mm le cristallin est entaché d'une forte aberration sphérique, très variable avec l'état d'accommodation. Cette région centrale du cristallin n'intervient que pour de faibles diamètres pupillaires.

Lorsqu'on traite la dioptrique de l'œil dans les conditions d'approximation de Gauss, on remplace le cristallin réel par un cristallin fictif supposé homogène, de mêmes rayons de courbure et de même épaisseur, et dont l'indice, appelé « indice total du cristallin », est pratiquement choisi en sorte que le foyer image F′ de l'œil normal moyen désaccommodé tombe sur la rétine (*fig.* 1), ou très légèrement au

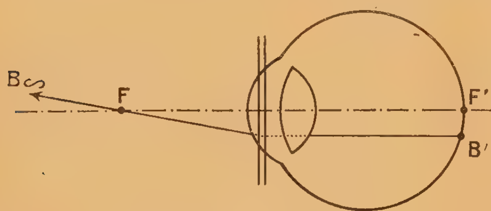


Fig. 1.

delà (autrement dit en sorte que l'œil normal moyen soit emmétrope, ou très légèrement hypermétrope). Lorsque l'œil regarde un objet situé à distance finie, son cristallin se bombe, et l'on peut mesurer

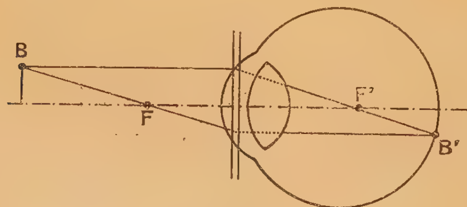


Fig. 2.

ses nouveaux rayons de courbure et sa nouvelle épaisseur (le rayon de courbure de la face arrière est d'ailleurs sensiblement constant). Si l'on écrit alors que l'image de l'objet regardé se forme sur la rétine (*fig.* 2), on trouve que l'indice total du cristallin a augmenté notablement durant l'accommodation (de 0,01 environ pour 7 dioptries d'accommodation). C'est ce que Gullstrand a appelé « mécanisme intracapsulaire de l'accommodation ».

Le fait que l'indice total varie durant l'accommodation n'est guère étonnant. On sait que le cristallin réel est hétérogène, et que son indice varie du centre à la périphérie. L'indice total n'est donc qu'une fiction commode rendant compte de l'effet global du cristallin réel, et fonction de la distribution des indices à l'intérieur du cristallin. Lorsque le cristallin se déforme, cette distribution varie probablement, ce qui entraîne une modification de l'indice total. Essayons donc d'étudier les phénomènes de plus près, et de préciser à quelles réalités physiques correspond la notion d'indice total. Pour cela nous allons considérer l'aberration sphérique de l'œil.

Ainsi qu'il ressort des observations faites par divers auteurs et par diverses méthodes, l'œil désaccommodé est sous-corrigé, autrement dit sa convergence augmente avec la distance à l'axe (*fig.* 3). Il

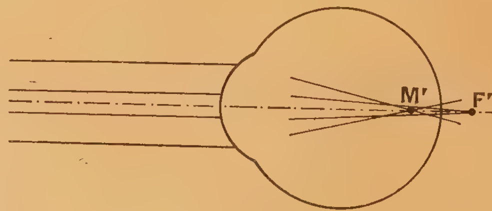


Fig. 3.

s'ensuit que la meilleure image, celle que l'œil a intérêt à amener sur la rétine, se trouve non pas au foyer de Gauss F′, mais en deçà, quelque part entre F′ et le foyer M′ des rayons marginaux, en un point dont l'abscisse est fonction de l'aberration sphérique et du diamètre de la pupille. Les observations faites par Tscherning et les mesures que j'ai

(1) Conférence faite le 10 juin 1949 devant la Section d'Optique de la Société française de Physique.

effectuées moi-même ([2]) montrent que l'aberration sphérique de l'œil varie avec l'état d'accommodation, et qu'un œil accommodé de plus de 1 dioptrie devient sur-corrigé : sa convergence diminue avec la distance à l'axe (*fig.* 4), et la meilleure image passe

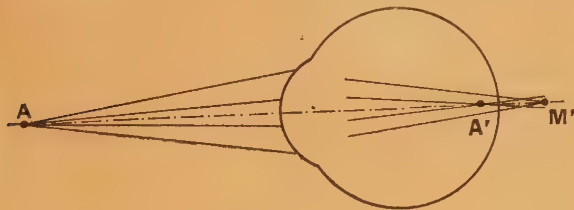


Fig. 4.

au delà de l'image paraxiale A′. On pourrait croire au premier abord que ce déplacement de la meilleure image par rapport à l'image paraxiale, se produisant pendant l'accommodation, constitue un phénomène par lequel il convient de compléter la dioptrique de l'œil faite dans les conditions d'approximation de Gauss, car ce qui importe, c'est l'abscisse de la meilleure image, et non celle de l'image paraxiale.

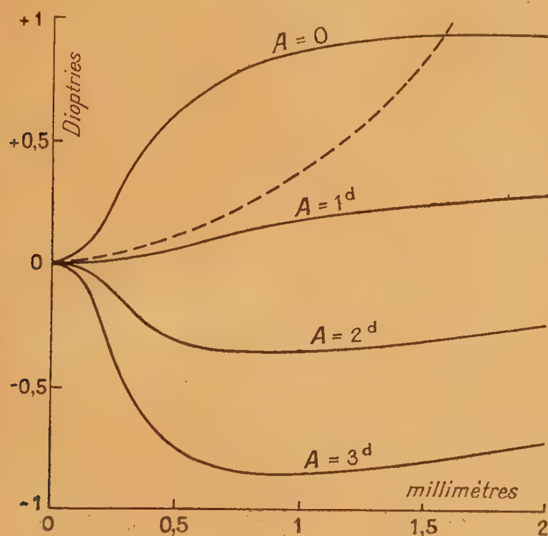


Fig. 5. — Aberration sphérique de l'œil pour 0, 1, 2 et 3 dioptries d'accommodation (résultats moyens pour 10 yeux). En abscisse la distance à l'axe, en ordonnée l'aberration (comptée positivement lorsque la convergence est plus grande que sur l'axe). En trait discontinu l'aberration « théorique ».

En fait, ce déplacement est inclus dans la notion d'indice total du cristallin, car cet indice total correspond à la meilleure image : lorsque l'on mesure les constantes optiques de l'œil pour un état d'accommodation donné, c'est la meilleure image, et non l'image paraxiale, qui se trouve sur la rétine. Au fond l'indice total est une fiction qui non seulement simplifie les calculs dans le domaine paraxial, mais qui de plus englobe l'aberration sphérique de l'œil dans ce que l'on appelle « dioptrique de l'œil dans les conditions d'approximation de Gauss ».

Ce premier point étant établi, considérons les valeurs numériques moyennes de l'aberration sphérique de l'œil, que j'ai mesurées en 1947 sur 10 yeux, pour divers états d'accommodation ([2]). On voit figure 5 que pour l'œil désaccommodé comme pour l'œil accommodé l'aberration reste sensiblement constante pour une distance à l'axe supérieure à 0,5 mm. Autrement dit, pour un état d'accommodation donné, tous les rayons pénétrant dans la pupille concourrent sensiblement en un même point, sauf ceux qui pénètrent par une petite région centrale de 1 mm environ de diamètre. Ceci montre, d'une part, que la meilleure image coïncide très sensiblement avec l'image marginale (*fig.* 6), et,

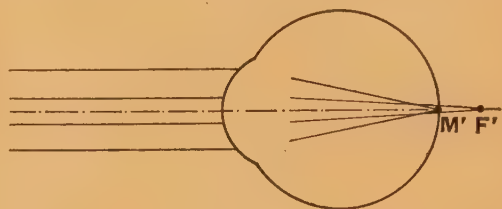


Fig. 6.

d'autre part, que cette meilleure image est presque aussi bonne que s'il y avait stigmatisme rigoureux ([3]). En somme, les qualités optiques de l'œil peuvent sembler très mauvaises si l'on prend pour point de référence le centre de la pupille, mais en fait elles sont excellentes si l'on élimine au contraire une petite région centrale de la pupille, qui n'intervient que faiblement dans la constitution de la meilleure image (tout au moins pour des diamètres pupillaires égaux ou supérieurs à 4 mm).

Les valeurs expérimentales trouvées pour l'aberration sphérique de l'œil montrent bien que le cristallin est hétérogène, et que la distribution des indices à son intérieur se modifie durant l'accommodation. En effet, Y. Le Grand a déterminé par voie trigonométrique l'aberration sphérique de l'œil théorique, à cristallin fictif homogène ([4]) : cette aberration « théorique », représentée figure 5 en trait discontinu, est très sensiblement du troisième ordre, et de plus est indépendante de l'état d'accommodation (la part due à la face avant du cristallin étant très faible). Les valeurs expérimentales de

([2]) A. Ivanoff, *Revue d'Optique*, 1947, **26**, p. 145.

([3]) Le calcul rigoureux, fait par Y. Le Grand, montre que la meilleure image coïncide avec l'image marginale à quelques centièmes de dioptrie près, et que l'éclairement au centre de cette meilleure image est égal aux 39/40e de celui que l'on obtiendrait en absence d'aberration.

([4]) Y. Le Grand, *Cours d'Optique physiologique* à l'Institut d'Optique de Paris.

l'aberration sphérique de l'œil ne peuvent donc être expliquées que par une variation de l'indice du cristallin à partir de l'axe, suivant une loi variable avec l'état d'accommodation. Il s'agit d'ailleurs d'un « indice moyen durant la traversée du cristallin », traduisant l'effet global du cristallin à une certaine distance de l'axe.

Des lois de variation de l'aberration sphérique, représentées figure 5, on peut déduire par voie trigonométrique les lois de variation de l'indice moyen durant la traversée du cristallin, tout au moins en admettant que les rayons lumineux sont rectilignes à l'intérieur du cristallin, et sensiblement parallèles à l'axe. Les résultats ainsi obtenus sont représentés figure 7. On trouve que pour une distance

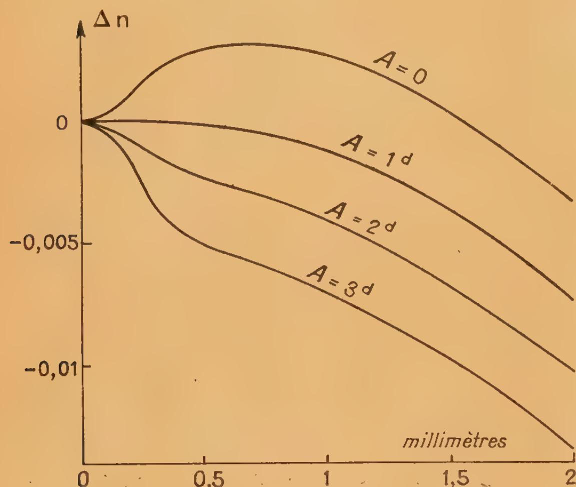


Fig. 7. — Variations de l'indice moyen du cristallin avec la distance à l'axe, pour 0, 1, 2 et 3 dioptries d'accommodation (résultats moyens pour 10 yeux).

à l'axe supérieure à 0,5 mm la loi de variation est très sensiblement parabolique, de la forme $n = n_0 - kh^2$ (ainsi que l'avait supposé dès 1883 Matthiessen). Pour h compté en millimètres, le coefficient k est de l'ordre de 0,002, quel que soit l'état d'accommodation. Par conséquent, si l'on exclut une petite région centrale de 1 mm environ de diamètre (intervenant peu ainsi que nous l'avons vu dans la constitution de la meilleure image), le cristallin est une lentille bi-convexe dont l'indice moyen varie de l'axe vers la périphérie suivant la loi $n = n_0 - 0{,}002\, h^2$. Une telle lentille hétérogène est stigmatique avec le même degré d'approximation qu'une lentille homogène, et l'on peut calculer facilement l'indice de la lentille homogène de même forme géométrique et de même convergence (*voir* par exemple l'*Optique géométrique supérieure* de H. Bouasse). Cet indice ne sera autre que ce que l'on appelle indice total du cristallin, tout au moins autant que l'image marginale (qui correspond au cristallin privé de sa partie centrale) coïncide avec la meilleure image (qui correspond à l'indice total). De la valeur de l'indice total correspondant à chaque état d'accommodation, on peut déduire réciproquement la valeur de n_0 pour chaque état d'accommodation. On pourrait en somme remplacer le cristallin fictif homogène par le cristallin hétérogène que nous venons de définir, et se rapprocher ainsi beaucoup plus de la vérité. Mais l'on compliquerait assez inutilement l'étude de la dioptrique de l'œil. Néanmoins il est bon de savoir que la majeure partie de la convergence du cristallin est due non pas à sa courbure mais à son hétérogénéité : une lentille à faces planes de 4 mm d'épaisseur et d'indice variable à partir de l'axe suivant la loi $n = n_0 - 0{,}002\, h^2$ aurait une convergence de 16 dioptries (alors que la convergence du cristallin est d'environ 22 dioptries). D'ailleurs si l'on enserre un cristallin de lapin entre deux lames de verre parallèles distantes de 4 mm (*fig.* 8), la lentille hétérogène à faces

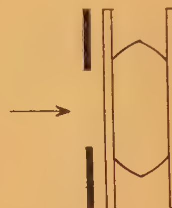


Fig. 8.

parallèles ainsi constituée a 25 dioptries de convergence (ce qui conduit pour le cristallin de lapin à la loi $n = n_0 - 0{,}003\, h^2$). Les considérations qui précèdent correspondent donc bien à une réalité physique, et ne consistent pas simplement à remplacer un cristallin fictif homogène par un cristallin fictif plus compliqué, ainsi qu'on le fait parfois.

Pour une distance à l'axe inférieure à 0,5 mm la loi de variation de l'indice varie avec l'état d'accommodation, ce qui correspond à la variation de l'aberration sphérique avec l'état d'accommodation. Cette partie centrale du cristallin n'intervient toutefois que lorsque la pupille est fortement contractée, ce qui a lieu, d'une part, pour de fortes brillances, et, d'autre part, pour de fortes accommodations. La contraction pupillaire provoquée par un éclairement intense diminue la convergence d'un œil désaccommodé, en rapprochant la meilleure image de l'image paraxiale (l'œil désaccommodé étant sous-corrigé) : effectivement l'expérience montre que les éclairements intenses provoquent une hypermétropie de l'ordre de 0,4 dioptrie (5). La contraction pupillaire accompa-

(5) De même la contraction pupillaire sénile doit provoquer une hypermétropie du même ordre, ce qui expliquerait, tout au moins en partie, l'existence de l' « hypermétropie sénile ».

gnant l'accommodation augmente au contraire la convergence de l'œil, en rapprochant la meilleure image de l'image paraxiale (l'œil accommodé étant sur-corrigé) : elle augmente par conséquent l'amplitude d'accommodation. Le cristallin est en somme une lentille bi-focale dont la plage centrale, n'intervenant que lorsque la pupille est fortement contractée, est moins convergente ou plus convergente que la partie périphérique, suivant que l'œil est désaccommodé ou accommodé. On peut remarquer que les effets dus à la contraction pupillaire peuvent d'ailleurs être englobés dans la notion d'indice total, mais il faudrait alors admettre que cet indice total diminue ou augmente par contraction pupillaire, suivant que l'œil est désaccommodé ou accommodé. Il n'est donc pas inutile de préciser cette notion d'indice total.

Manuscrit reçu le 9 juin 1949.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM SÉRIE VIII, TOME X, NOVEMBRE 1949.

LA FONCTION DE GREEN DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES DANS UN DEMI-ESPACE A DISCONTINUITÉ PLANE

Par T. KAHAN et G. ECKART.

Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques
et Institut Henri Poincaré, Paris.

I. — Exposé du problème.

L'objet du présent travail (1), (2), (3) est la fonction de Green associée à la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu comportant une discontinuité plane de la constante diélectrique au-dessus d'un sol plan parfaitement conducteur. Comme l'espace (ou couche) compris entre le sol et la surface de discontinuité présente les propriétés essentielles du guide atmosphérique (duct des Anglo-Saxons) il nous arrivera, au cours de ce travail, de parler pour abréger de guide au lieu de couche diélectrique.

Nous admettrons, d'abord, un sol plan parfaitement conducteur et nous supposerons ensuite que la constante diélectrique ε passe de la valeur ε à la valeur $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$, à la hauteur h au-dessus du sol. Nous supposerons en outre un dipôle magnétique (dipôle de Fitzgerald) placé à la hauteur ξ au-dessus du sol (*fig.* 1 et 2).

Nous avons choisi ce genre d'émetteur pour les raisons suivantes. Nous avons l'intention de traiter, dans des travaux ultérieurs, le cas où ε varie de manière continue. Or pour réduire l'appareil mathématique nécessité par ce problème, il faut admettre un champ E polarisé horizontalement. Un champ E

(1) T. KAHAN et G., ECKART *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, p. 235.

(2) G. ECKART et T. KAHAN, *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, p. 304.

(3) G. ECKART et T. KAHAN, *Revue Scientifique* (sous presse).

à polarisation verticale introduirait, dans l'espace, des charges libres, ce qui conduit, comme l'a montré l'un des auteurs dans un travail à paraître, à des complications mathématiques notables. L'équation d'onde du potentiel hertzien ψ revêterait dans ce cas, la forme

$$\Delta\psi + \frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\frac{\partial\psi}{\partial z} + k^2(z)\psi = 0.$$

On pourrait, il est vrai, songer à négliger, dans le

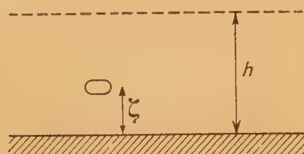


Fig. 1.

cas d'un gradient faible $\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}$ de ε, le terme en $\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\frac{\partial\psi}{\partial z}$, mais on se verrait alors logiquement contraint d'en faire autant pour le terme correspondant dans

$$k^2\psi = k^2(z_0)\frac{\partial k^2}{\partial z}(z - z_0)$$

et l'on se trouverait ainsi ramené au milieu homogène.



Fig. 2.

Si l'on se borne au champ E polarisé horizontalement, notre potentiel dipolaire Π obéit à l'équation

$$\Delta\Pi + k^2(z)\Pi = 0;$$

celle-ci se traite beaucoup plus facilement si l'on veut aboutir, comme nous avons l'intention de le faire, à des formules solubles par des fonctions figurant dans des tables numériques. Ce champ correspond, en première approximation $\frac{1}{R}$ dont nous nous contenterons en général ici, au champ dans le plan équatorial d'un dipôle horizontal électrique (*fig.* 3), sans avoir à introduire, par suite de la discontinuité en ε, d'autres composantes verticales de ψ. On peut assimiler le dipôle magnétique à une boucle horizontale excitée par un émetteur. Celle-ci présenterait en tout cas une résistance de rayonnement très faible donnant lieu, du côté émission, à des difficultés d'adaptation, mais cela ne nous intéresse pas ici. Nous allons donc étudier le rayonnement émis par un dipôle magnétique dans les conditions indiquées.

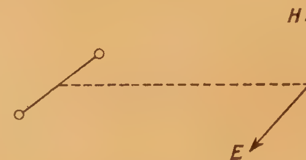


Fig. 3.

Comme l'appareil mathématique nécessité par de tels problèmes est fastidieux pour beaucoup de lecteurs qui ne s'intéressent qu'aux résultats physiques, ainsi qu'aux principes qui y mènent, nous avons rejeté les calculs analytiques dans une deuxième partie qui sera publiée ultérieurement. Nous y avons esquissé aussi la méthode du col qui sera très souvent utilisée au cours de notre travail. Remarquons encore que la solution de notre problème implique aussi le cas d'une dipôle (antenne) diélectrique de surface.

II. — Théorie du guide.

21. Partie mathématique. — 211. *Mise en équation et conditions aux limites.*

En utilisant le système MKS, nous exprimerons : le champ électrique E en volts par mètre; le champ magnétique H en ampères par mètre; la constante diélectrique du vide sera alors $\varepsilon_0 = \frac{1}{4\pi.9.10^9}$ et la perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}$ H : m. Nous supposerons une variation dans le temps suivant $e^{-j\omega t}$.

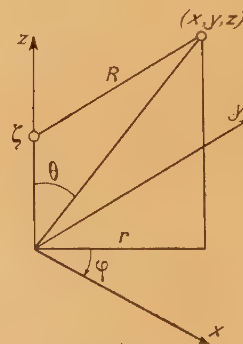


Fig. 4.

Notre vecteur magnétique Π aura alors, comme il est démontré dans la deuxième Partie, une seule composante z (système de coordonnées suivant la figure 4).

$$E = -j\omega \operatorname{rot}\Pi. \tag{5}$$

On a alors pour Π l'équation aux dérivées partielles

$$\Delta\Pi + k_{1,2}^2 \Pi = 0, \qquad (9)$$

avec

$$k_1^2 = \omega^2 \mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon_1, \quad z < h; \qquad (10a)$$

$$k_2^2 = \omega^2 \mu \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_2, \quad z > h, \quad \varepsilon_2 < \varepsilon_1. \qquad (10b)$$

Posons

$$k_1^2 - k_2^2 = \Delta \quad (\Delta > 0!). \qquad (11)$$

Il faut donc rechercher deux fonctions $\Pi_{1,2}$ vérifiant les conditions suivantes :

1° Elles sont solutions de l'équation d'onde (9);

2° Pour $z = 0$ et $z = h$, elles remplissent les conditions classiques de continuité des composantes tangentielles de H et de E qui s'écrivent dans notre cas : *a.* $z = 0$, $\Pi_1 \equiv 0$; *b.* $z = h$, $\Pi_1 = \Pi_2$, $\frac{\partial \Pi_1}{\partial z} = \frac{\partial \Pi_2}{\partial z}$;

3° Pour $x = 0$, $\psi = 0$, $z = \xi$, Π est infini comme $\frac{e^{ikR}}{R}$ pour $R = 0$ $(R^2 = x^2 + y^2 + z^2)$;

4° A l'infini, nos solutions obéissent à la condition de rayonnement (Ausstrahlungsbedingung).

212. Nous allons mettre les solutions sous forme d'intégrales. On a pour le rayonnement primaire [1]

$$\frac{e^{ikR}}{R} = \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty J_0(\lambda r) \frac{e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}(z-\xi)}}{\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}} \lambda \, d\lambda, & z > \xi, \\ \displaystyle\int_0^\infty J_0(\lambda r) \frac{e^{+\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}(z-\xi)}}{\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}} \lambda \, d\lambda, & z < \xi. \end{cases} \qquad (12)$$

Le signe du radical résulte de l'équation (13) de la deuxième Partie.

Avec

$$\tau_1 = -i\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}, \qquad (14)$$

$$\tau_2 = -i\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}, \qquad (15)$$

nous posons :

a. Dans le milieu supérieur $z > h$:

$$\Pi = \Pi_2 = \int_0^\infty J_0(\lambda r)\, e^{-i\tau_2 z} \frac{f_3(\lambda)}{i\tau_2} \lambda \, d\lambda; \qquad (16)$$

b. Dans la moitié supérieure de l'espace inférieur $\xi < z \leq h$:

$$\Pi = \Pi_{1s} = \int_0^\infty J_0(\lambda r) \frac{\lambda}{i\tau_1} \times [e^{-i\tau_1(z-\xi)} + f_1(\lambda)\, e^{i\tau_1 z} + f_2(\lambda)\, e^{-i\tau_1 z}]\, d\lambda;$$

c. Dans la moitié inférieure de l'espace inférieur $0 < z < \xi$:

$$\Pi = \Pi_{1i} = \int_0^\infty J_0(\lambda r) \frac{\lambda}{i\tau_1} \times [e^{-i\tau_1(\xi - z)} + e^{i\tau_1 z} f_1(\lambda) + e^{-i\tau_1 z} f_2(\lambda)]\, d\lambda.$$

Comme il est montré dans la deuxième Partie, les trois fonctions f_1, f_2, f_3 se définissent par les trois conditions aux limites (9); on obtient ainsi pour notre solution

$$\left.\begin{aligned}
&a.\ z < h: && \Pi = \Pi_2 = \int_0^\infty J_0(\lambda r) \frac{2 e^{-i\tau_2 z}(e^{i\tau_1 \xi} - e^{-i\tau_1 \xi})}{i(\tau_1 + \tau_2)(1 + c_r\, e^{-2i\tau_1 h})} \lambda \, d\lambda; \\
&b.\ \xi < z \leq h: && \Pi = \Pi_{1s} = \int_0^\infty J_0(\lambda r) \frac{(e^{i\tau_1 \xi} - e^{-i\tau_1 \xi})[e^{-i\tau_1 z} + c_r\, e^{i\tau_1(z-2h)}]}{i\tau_1(1 + c_r\, e^{-2i\tau_1 h})} \lambda \, d\lambda; \\
&c.\ 0 \leq z < \xi: && \Pi = \Pi_{1i} = \int_0^\infty J_0(\lambda r) \frac{(e^{i\tau_1 z} - e^{-i\tau_1 z})[e^{-i\tau_1 \xi} + c_r\, e^{i\tau_1(\xi - 2h)}]}{i\tau_1(1 + c_r\, e^{-2i\tau_1 h})} \lambda \, d\lambda.
\end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

On voit que Π_1 se change en Π_{1i} en permutant z avec ξ.

213. Telles sont donc les intégrales à étudier. A cet effet il faut trouver leurs singularités.

2131. Il résulte de la deuxième Partie que :

21311. Les expressions sous le signe somme possèdent les deux points de ramification $\lambda = k_1$ et $\lambda = k_2$. Menons des lignes de coupures à partir de ces points dans le premier quadrant de la façon suivante :

a. Coupure passant par k_2. — 1° Le long de l'axe imaginaire venant de l'∞ jusqu'au point zéro, puis allant le long de l'axe réel jusqu'au point k_2; 2° à partir du point k_2 le long de l'hyperbole équilatère passant par ce point, qui mène à l'infini vers la droite. Bien entendu, nous ne perdrons pas de vue pour autant les positions intermédiaires.

b. Coupure issue de k_1. — Le long de l'hyperbole passant issue de k_1 et allant à droite, vers le haut.

21312. Dans le plan λ ainsi armé de coupures, nous avons alors des zéros du dénominateur : 1° pour $\lambda = k_1$, où, toutefois, le numérateur s'annule suivant le même ordre de grandeur que le dénominateur, ce sont des discontinuités « apparentes » de l'expression sous le signe somme; 2° d'autres zéros du dénominateur qui conduisent à des pôles apparaissent sur l'axe réel, sur le segment compris entre k_1 et k_2. A savoir.

a. Il n'y a pas de zéro tant que

$$\sqrt{\Delta}\, h < \frac{\pi}{2}; \qquad (14)$$

b. Il y a un zéro tant que

$$\frac{\pi}{2} \leq \sqrt{\Delta}\, h < \frac{3\pi}{2}; \qquad (15)$$

c. Il y a deux zéros tant que

$$\frac{3\pi}{2} \leq \sqrt{\Delta}\, h < \frac{5\pi}{2} \qquad (15')$$

et ainsi de suite comme il est expliqué *loc. cit.* [3].

Nos racines entrent sur notre feuillet de Riemann au point $\lambda = k_1$ et se meuvent le long de l'axe réel, lequel point k_1 n'est pourtant atteint par aucune racine [*voir* note (3)]. Dans la moitié inférieure du demi-plan de droite de λ il n'y a pas de pôles.

21313. Écrivons maintenant la fonction cylindrique sous le signe somme sous la forme suivante :

$$J_0(\lambda r) = \frac{1}{2}[H_0^{(1)}(\lambda r) + H_0^{(2)}(\lambda r)]. \tag{16}$$

On peut alors mettre nos trois intégrales (13) sous la forme condensée

$$\Pi = \frac{1}{2}\int_0^\infty H_0^{(1)}(\lambda r) f(\tau_1, \tau_2)\lambda\, d\lambda + \frac{1}{2}\int_0^\infty H_0^{(2)}(\lambda r) f(\tau_1, \tau_2)\lambda\, d\lambda \tag{17}$$

en remarquant que dans (13) nos expressions sous le signe somme sont des fonctions impaires de λ car λ ne figure qu'au carré dans les $\tau_{1,2}$, que $J_0(\lambda r)$ est une fonction paire et que c'est donc le facteur λ qui détermine le signe.

Transformons maintenant le chemin d'intégration comme il suit (*fig.* 25 de la 2e Partie) : faisons passer le contour de l'intégrale contenant H_0^{2} dans le demi-plan inférieur de façon à lui faire atteindre l'axe imaginaire négatif λ; faisons passer le chemin de l'intégrale de $H_0^{(1)}$ vers le haut, de façon à lui faire atteindre, à l'infini, l'axe imaginaire positif de λ; dès lors, le chemin suit la coupure issue de k_2, entaille que nous pratiquons dans une position intermédiaire quelconque entre les positions extrêmes considérées plus haut. Le contour suivra ensuite l'axe réel entre k_2 et k_1; puis ira à l'infini dans la région comprise entre l'axe réel positif λ et la coupure en suivant l'hyperbole équilatère issue de k_1.

En raison des développements asymptotiques classiques des fonctions d'Hankel

$$H_0^{(1)}(z) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\, e^{i\left(z-\frac{\pi}{4}\right)}, \tag{18}$$

$$H_0^{(2)} \sim \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\, e^{-i\left(z-\frac{\pi}{4}\right)}, \tag{19}$$

les contributions dues aux chemins à l'infini s'annulent dans les deux demi-plans. Les intégrales prises sur les demi-axes imaginaires se compensent à zéro en vertu des « relations de circulation » classiques si l'on tient compte du sens de parcours et des propriétés de fonctions impaires

$$H_0^{(1)}\left(z\, e^{i\frac{\pi}{2}}\right) = -H_0^{(2)}\left(z\, e^{-i\frac{\pi}{2}}\right). \tag{20}$$

Nous n'avons donc plus à nous occuper de l'intégrale dans la moitié inférieure du demi-plan λ de droite. L'intégrale prise dans la moitié supérieure doit être étudiée sur les chemins 1, 2, 3, 4 équivalents entre eux qui figurent sur les figures 26, 27, 28, 29. La question de l'équivalence fait l'objet d'une section de la deuxième Partie.

2132. Considérons d'abord le cas où h est si peu élevé que le seul zéro de l'expression à intégrer est celui du numérateur, déjà mentionné, pour $\tau_1 = 0$. On a alors, aons l'hypothèse $\sqrt{\Delta}\, h \leq \frac{\pi}{2}$, ce qui suit; si nous transcrivons les intégrales (13), compte tenu de (16), sous la forme (21) et que nous procédions à la transformation des contours d'intégration indiquées plus haut

$$\left.\begin{aligned}
&a. && \Pi_2 = \frac{1}{2}\int_s 2H_0^{(1)}(\lambda r)\left\{\frac{e^{-i\tau_2 z}}{i(\tau_1+\tau_2)}\, e^{i(\tau_2-\tau_1)h}\, \frac{e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi}}{1 + c_r\, e^{-2i\tau_1 h}}\right\}\lambda\, d\lambda;\\
&b. && \Pi_{1s} = \frac{1}{2}\int_s H_0^{(1)}(\lambda r)\left\{\frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})[e^{-i\tau_1 z} + c_r\, e^{i\tau_1(z-2h)}]}{i\tau_1(1 + c_r\, e^{-2i\tau_1 h})}\right\}\lambda\, d\lambda;\\
&c. && \Pi_{2s} = \frac{1}{2}\int_s H_0^{(1)}(\lambda r)\left\{\frac{(e^{i\tau_1 z} - e^{-i\tau_1 z})[e^{-i\tau_1\xi} + c_r\, e^{i\tau_1(\xi-2h)}]}{i\tau_1(1 + c_r\, e^{-2i\tau_1 h})}\right\}\lambda\, d\lambda.
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

L'expression asymptotique de ces intégrales pour r grand est discutée dans la deuxième Partie. Indiquons ici les résultats.

On a d'abord dans l'espace au-dessus du conduit, sous des angles d'élévation un peu grands

$$\Pi_2 = \frac{2i}{r}\, \frac{e^{ik_2R_2}}{\sqrt[4]{k_2^2 - \tau_{20}^2}}\, \frac{k^2(z-h)}{\sqrt{r^2+(z-h)^2}} \times \left\{\frac{e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi}}{i(\tau_1+\tau_{20})(1 + c_r\, e^{-2i\tau_1 h})}\right\}_{\tau_2=\tau_{20}} \tag{22}$$

où τ_{20} désigne le col de l'intégrale dans le plan τ_2, défini par

$$\tau_{20} = -\frac{k^2(z-h)}{|\sqrt{r^2+(z-h)^2}|}, \qquad z > h! \tag{23}$$

Comme d'après (14), (15), τ_1 est aussi fonction de τ_2, on peut regarder l'accolade ci-dessus comme fonction de τ_2 et la prendre au point $\tau = \tau_{20}$.

Sous des angles d'élévation plus petits, c'est-à-dire immédiatement au-dessus de la surface de séparation des deux milieux on a

$$\Pi_2 \sim \frac{1}{r^2}\, e^{-\sqrt{\Delta}(z-h)}. \tag{24}$$

Dans le guide lui-même, on a, dans le cas où le guide est plus bas que la limite définie par (14), le résultat que le champ est de l'ordre de $\frac{1}{r^3}$, c'est-à-dire que l'ordre de grandeur en $\frac{1}{r^2}$ disparaît encore. Si le saut en z à la hauteur h n'existait pas, on aurait là un champ

$$\Pi_2 = -2ik_1\frac{e^{ikr}}{r^2}z\xi. \tag{25}$$

2133. Passons maintenant aux guides plus élevés, ou, si l'on veut, aux guides sièges d'ondes plus courtes. Considérons d'abord le champ dans le guide. Dans ce cas, on a des pôles dans l'intégrale. En faisant passer les concours d'intégration par ces pôles, il faut étudier les résidus correspondants. Comme il ressort de la deuxième Partie [15 et 15'], on a pour

$$0 < 2\sqrt{\Delta}\,h < \pi, \qquad \text{aucun pôle};$$

pour

$$\pi < 2\sqrt{\Delta}\,h < 3\pi, \qquad \text{un pôle};$$

pour

$$3\pi < 2\sqrt{\Delta}\,h < 5\pi, \qquad \text{deux pôles}.$$

. . . .,

pour

$$(2n-1)\pi < 2\sqrt{\Delta}\,h < (2n+1)\pi, \qquad n \text{ pôles}.$$

En désignant les valeurs λ des pôles situés entre $\lambda = k_2$ et $\lambda = k_1$ par $\lambda = \lambda_s$ et les valeurs correspondantes dues à ceux-ci, de Π_2, Π_1, Π_{1i} par $P_2^{(n)}$, $P_{1s}^{(n)}$, $P_{1i}^{(n)}$ respectivement [l'indice supérieur (n) dénotant la sommation sur n tels résidus], on obtient

$$P_2^{(n)} = 2\pi\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\,e^{-i\frac{\pi}{4}}\sum_{s=1}^{n}\sqrt{\lambda_s}\,e^{i\lambda_s r}\frac{2}{(\tau_1-\tau_2)_{\lambda=\lambda_s}}$$
$$\times e^{-|\tau_2|_{\lambda=\lambda_s}(z-h)}\left\{\frac{e^{-i\tau_1 h}(e^{i\tau_1\xi}-e^{-i\tau_1\xi})}{\frac{d}{d\lambda}(1+c_r e^{-2i\tau_1 h})}\right\}_{\lambda=\lambda_s}; \tag{26}$$

$$P_{1s}^{(n)} = 2\pi\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\,e^{-i\frac{\pi}{4}}\sum_{s=1}^{n}\sqrt{\lambda_s}\,e^{i\lambda_s r}\frac{1}{(\tau_1)_{\lambda=\lambda_s}}$$
$$\times\left\{\frac{(e^{i\tau_1\xi}-e^{-i\tau_1\xi})[e^{-i\tau_1 z}+c_r e^{i\tau_1(z-2h)}]}{\frac{d}{d\lambda}(1+c_r e^{-2i\tau_1 h})}\right\}_{\lambda=\lambda_s}; \tag{27}$$

$$P_{1i}^{(n)} = 2\pi\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\,e^{-i\frac{\pi}{4}}\sum_{s=1}^{n}\sqrt{\lambda_s}\,\frac{e^{i\lambda_s r}}{(\tau_1)_{\lambda=\lambda_s}}$$
$$\times\left\{\frac{(e^{i\tau_1 z}-e^{-i\tau_1 z})[e^{-i\tau_1\xi}+c_r e^{i\tau_1(\xi-2h)}]}{\frac{d}{d\lambda}(1+c_r e^{-2i\tau_1 h})}\right\}_{\lambda=\lambda_s}. \tag{28}$$

Ainsi que le montre (26), le champ décroît exponentiellement à partir de la surface de séparation en allant vers le haut. Comme fonction de r, les termes décroissent suivant $\frac{1}{\sqrt{r}}$.

Comme fonction de z dans le guide, nous avons l'allure suivante : pour $z = 0$, le champ Π s'annule et croît linéairement (ou plus exactement suivant une loi sinusoïdale). On a affaire ici à des ondes guidées (pour plus de précisions, *voir* la Partie physique).

2134. Les considérations précédentes valent pour des distances suffisamment grandes. Elles ont mis en évidence, dans le guide, des lois de décroissance en $\frac{1}{\sqrt{r}}$, $\frac{1}{r^3}$ suivant la hauteur du conduit et la fréquence employée. Comme, d'autre part, à une certaine distance de l'émetteur, nous avons sûrement d'abord une loi en $\frac{1}{r}$, nous nous proposons de voir à quoi celle-ci est due et dans quelle région elle est valable.

21341. Le dénominateur de (21) suggère le développement suivant :

$$\frac{1}{1+c_r e^{-2i\tau_1 h}} = \sum_{\nu=0}^{\infty}(-1)^\nu(c_r e^{-2i\tau_1 h})^\nu. \tag{29}$$

On montre dans la deuxième Partie (*fig.* 40 et 41) qu'on peut utiliser ce développement tant qu'on évite avec le contour d'intégration, le segment compris entre k_1 et k_2 dans le plan λ ou le segment compris entre $\sqrt{\Delta}$ et zéro dans le plan τ_1.

Si maintenant nous poussons ce développement en ν jusqu'à un terme fixe, mettons le $n^{\text{ième}}$ et que nous ajoutions un reste, nous pouvons mettre Π_{1s} sous la forme suivante (4) :

$$\Pi_{1s} = \sqrt{\frac{2}{\pi r}}\,e^{i\frac{\pi}{4}}\int_s \frac{e^{i\lambda r}}{\sqrt{\lambda}}\frac{(e^{i\tau_1\xi}-e^{-i\tau_1\xi})}{i\tau_1}$$
$$\times[e^{-i\tau_1 z}+c_r e^{i\tau_1(z-2h)}]$$
$$\times\left(\sum_0^n \nu c_r^\nu(-1)^\nu e^{-2i\nu\tau_1 h}+R_n\right)\lambda\,d\lambda. \tag{30}$$

21342. Dans l'hypothèse de mener le chemin d'intégration de façon à rendre convergent le développement, on peut intégrer la somme terme à terme et admettre alors, pour le reste, le dernier

(4) On a remplacé, ce faisant, la fonction d'Hankel par son développement asymptotique.

terme de l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
\Pi_{1s} = -i\sqrt{\frac{2}{r\pi}}\, e^{-i\frac{\pi}{4}} \Bigg\{ & \int_s e^{i\lambda r} \sqrt{\lambda}\, \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1}\, e^{-i\tau_1 z}\, d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r} \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1}\, c_r\, e^{-i\tau_1(2h-z)} \sqrt{\lambda}\, d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r} \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1} (-c_r)\, e^{-i\tau_1(2h+z)} \sqrt{\lambda}\, d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r} \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1} (-c_r)^2\, e^{-i\tau_1(2.2h-z)} \sqrt{\lambda}\, d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r} \sqrt{\lambda}\, \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1}\, c_r^2\, e^{-i\tau_1(z+2.2h)}\, d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r} \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1}\, c_r^3\, e^{-i\tau_1(3.2h-z)} \sqrt{\lambda}\, d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r} \sqrt{r}\, \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1} (-c_r)^3\, e^{-i\tau_1(z+3.2h)}\, d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r} \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1} (-c_r)^4\, e^{-i\tau_1(4.2h-z)} \sqrt{\lambda}\, d\lambda \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& + \int_s e^{i\lambda r} \sqrt{\lambda}\, \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1} (-c_r)^n\, e^{-i\tau_1(z+n2h)}\, d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r} \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1} (-1)^n c_r^{n+1}\, e^{-i\tau_1[(n+1)2h-z]} \sqrt{\lambda}\, d\lambda \\
& \int_s e^{i\lambda r} \frac{(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})}{\tau_1}\, e^{-2i(n+1)h\tau_1} (-1)^{n+1} c_r^{n+1} \frac{[e^{-i\tau_1 z} + c_r\, e^{i\tau_1(z-2h)}]}{(1 + c_r\, e^{-2i\tau_1 h})} \sqrt{\lambda}\, d\lambda \Bigg\}.
\end{aligned} \tag{31}$$

2134. Comme il est établi dans la deuxième Partie, le premier terme représente l'onde primaire plus son image par rapport au plan $z = 0$ et n'appelle aucune discussion. Les autres intégrales peuvent se discuter d'après la méthode du col. Comme la partie principale de l'intégrale est due au col, recherchons la région en r où les cols sont situés dans un domaine où le développement (29) converge. Ceci a lieu dans un domaine où

$$\frac{k_1(2h - z)}{\sqrt{r^2 - (2h - z)^2}} \geq \Delta. \tag{32}$$

C'est là une condition en r qui se trouve discuté dans la deuxième Partie ainsi que dans la Partie physique. Dans ce domaine l'équation (31) conduit à une propagation en $\frac{1}{r}$, ce qui fera l'objet d'une discussion plus serrée dans la Partie physique.

2135. *Remarque.* — Nous avons, ici, affaire exclusivement au potentiel vecteur magnétique Π (vecteur de Fitzgerald). On peut, bien entendu, passer, moyennant (5) et (6), aux champs E et H. Comme, cependant, nous nous bornons ici aux premières approximations, il résulte immédiatement ce qui suit : Le dipôle magnétique de Fitzgerald est l'analogue « dual » du dipôle électrique de Hertz. On n'a qu'à permuter l'un avec l'autre E et H du dipôle de Hertz. Si nous nous bornons maintenant au champ magnétique H perpendiculaire au rayon vecteur, nous obtenons (*fig.* 5) simplement la répartition connue suivant $\sin \vartheta$ sous forme de « diagramme vertical », c'est-à-dire comme fonction de la distance polaire ou de son complément, l'angle d'élévation $\alpha = \frac{\pi}{2} - \vartheta$.

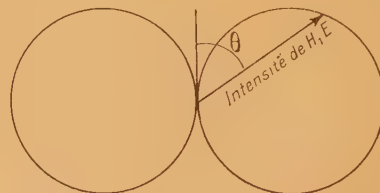


Fig. 5.

On doit multiplier par ce « diagramme » les champs Π dans les différentes directions, car nous avons admis Π sous forme d'onde sphérique, avec un diagramme en forme d'un cercle centré sur l'émetteur (*fig.* 6). Cela revient à dire que sous des angles d'élévation faibles, dans le conduit et un peu au-dessus, nous pouvons supposer $H_{norm} \sim E$ comme directement proportionnel à Π. Pour des angles d'élévation plus grands, il faut tenir compte d'une diminution suivant le facteur $\sin \vartheta$.

22. **Partie physique.** — 221. Pour éclaircir le sens physique des formules établies précédemment, il nous faut nous représenter la signification phy-

sique du paramètre λ. On a

$$\lambda = k_1 \sin \vartheta_1 \tag{33}$$

si ϑ_1 est l'angle d'incidence d'une onde, c'est-à-dire l'angle que la direction de la normale à l'onde fait avec l'axe des z. On a alors [(14), (15)]

$$\tau_1^2 = k_1^2 (1 - \sin^2 \vartheta_1) \tag{34}$$

c'est-à-dire

$$\tau_1 = k_1 \cos \vartheta_1. \tag{35}$$

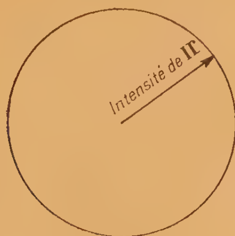


Fig. 6.

De même, on peut poser dans le milieu à la constante k_2

$$\lambda = k_2 \sin \vartheta_2; \tag{36}$$

et au moyen de (14), (15),

$$\tau_2 = k_2 \cos \vartheta_2. \tag{37}$$

Il résulte alors de (34) et (36), immédiatement la loi de réfraction de Fresnel

$$\lambda = k_1 \sin \vartheta_1 = k_2 \sin \vartheta_2. \tag{38}$$

Si alors dans une formule quelconque telle que $e^{i\lambda r} f(r, \tau)$ en λ et τ nous portons les valeurs correspondant à chaque col, nous aurons par là mise en évidence, dans un ensemble d'ondes, la partie la plus importante en grandeur et en direction. C'est là la signification physique de notre méthode qui permet de reconnaître dans une expression compliquée, le terme physiquement dominant. C'est par ce biais que nous allons maintenant considérer nos formules.

222. Étudions d'abord le facteur $e^{i\tau_1\zeta} - e^{-i\tau_1\zeta}$ qui figure dans toutes les formules et qui a déjà fait l'objet d'un examen dans la Partie mathématique. Il représente quand on y fait parcourir à τ_1 diverses valeurs, le diagramme vertical de l'émetteur qui se forme, en négligeant la discontinuité en ε, autour de l'émetteur et qui est exprimé avec plus de précision par les équations (25). Comme nous imposons l'annulation du champ au sol, on a là le zéro bien connu. Quand l'angle d'élévation $\alpha = \frac{\pi}{2} - \vartheta$ croît, on obtient, en vertu de la différence de marche variable entre le champ dû à l'émetteur et le champ dû à son image, les lobes classiques; exprimés par le vecteur II, ces lobes sont de même grandeur dans toutes les directions, mais exprimés en H ou en E, ils possèdent, comme enveloppe, le cercle pointillé de la figure 7.

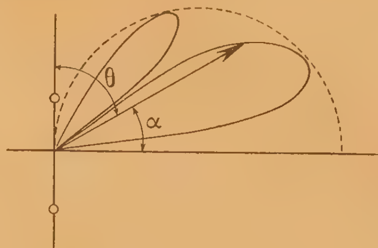


Fig. 7.

223. Fort de cette hypothèse, nous passons maintenant à la discussion du champ dans l'espace supérieur (*fig.* 8). Nous avons vu que tant que $(z - r)$

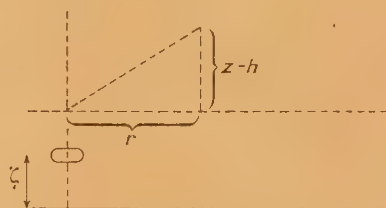


Fig. 8.

est de l'ordre de grandeur de r, le col de l'intégrale se trouve, dans le plan τ_2 au point

$$|\tau_{20}| = \frac{k_2 + (z - h)}{\sqrt{r^2 + (z - h)^2}}. \tag{23}$$

Autrement dit, on a là, compte tenu de (22), un champ en $\frac{1}{r}$ qui, en raison du facteur $(z - h)$ décroît rapidement pour les petits angles d'élévation.

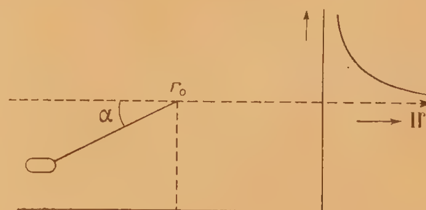


Fig. 9.

Dans le voisinage immédiat du plan de séparation, il résulte des formules (24) et (26) qu'un champ dont le guide est le siège, décroît exponentiellement vers le haut si r est suffisamment grand. Cela n'est toutefois pas autre chose que le phénomène bien connu se produisant à la réflexion totale (*fig.* 9).

Nous portons, sur la figure 9 à droite, l'axe des z verticalement, et à angle droit, au-dessus du guide, le module du vecteur Π qui décroît exponentiellement. On obtient ainsi (*fig.* 10), indépendamment de la

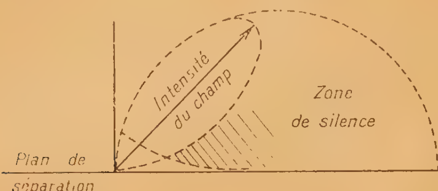


Fig. 10.

formation de lobes en H ou E contenue dans $(e^{i\tau_1\xi} - e^{-i\tau_1\xi})$, un diagramme vertical qui pour des angles d'élévation faibles, présente, au-dessus du guide, la zone morte (ou silencieuse) bien connue. Cela ne vaut naturellement que pour des distances de l'émetteur pour lesquelles il se produit une réflexion totale sur la surface de séparation.

224. Passons maintenant au champ dans le guide. Nous avons vu (24), que dans des guides peu élevés, le champ s'annule suivant $\frac{1}{r^3}$. Nous allons préciser la définition « guide peu élevé ». La limite entre guides « peu élevés » et guides « élevés » est fournie (14) par la relation $\omega\sqrt{\Delta}\,h = \frac{\pi}{2}$ Quand $\sqrt{\Delta}\,h$ devient plus grand, des pôles apparaissent dans l'expression à intégrer qui décrivent les ondes guidées qui seront étudiées par la suite. Récrivons la relation (14) explicitement

$$\omega\sqrt{\varepsilon_0\mu_0\mu}\,\sqrt{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}\,h = \frac{\pi}{2}. \tag{14}$$

On voit qu'il s'agit du produit de h, ω, $\sqrt{\Delta\varepsilon}$; en d'autres termes, tout dépend non pas de h, mais du rapport $\frac{h}{\lambda}$, où λ est la longueur d'onde. La fréquence ainsi définie est une fréquence limite : tant que $\omega\,h\sqrt{\Delta\varepsilon}$ est inférieur à ce qui correspond à la grandeur définie ci-dessus, on a affaire à une propagation en $\frac{1}{r^3}$; quand $\omega\,h\sqrt{\Delta\varepsilon}$ est plus grand, les ondes décroissant suivant $\frac{1}{\sqrt{r}}$ apparaissent : elles présentent le caractère d'ondes guidées. Nous indiquons sur la figure 11 l'allure de cette condition de limite sous forme de courbes : on a porté schématiquement, pour chaque $\Delta\varepsilon$ fixé, ω en fonction de h. On saisit ainsi sur le vif pourquoi les ondes courtes sont favorisées dans le guide. Si donc ω est supérieure à cette fréquence limite, on obtient visiblement des ondes qui décroissent suivant $\frac{1}{\sqrt{r}}$. Or, cela revient à dire (*fig.* 9 pour $r = r_0$) que l'énergie qui pénètre dans la strate sous l'angle de réflexion totale se propage tout entière dans celle-ci sous forme d'une onde cylindrique. Comme la puissance est proportionnelle au carré du champ, la paroi cylindrique de hauteur h et de rayon r est traversée à toutes les distances, par une puissance proportionnelle à $\frac{1}{r}\,2\pi r$, est donc constante. Ces ondes guidées ont, dans notre cas,

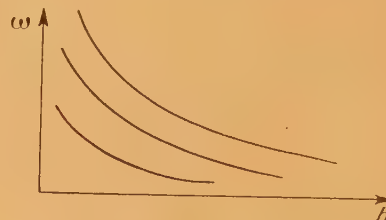


Fig. 11.

visiblement la structure d'onde TE car nous n'avons qu'une seule composante E_2 qui est partout normale à la direction de propagation alors qu'une composante H peut apparaître dans cette direction. Quand h ou ω ou $\Delta\varepsilon$ sont trop petits, le guide n'absorbe pas d'énergie; il se comporte donc comme un guide qui ne laisse pas passer d'ondes trop longues.

225. Pour des distances grandes de l'émetteur, nous avons ainsi, dans le guide, des lois de propagation pour les champs en $\frac{1}{\sqrt{r}}$ ou en $\frac{1}{r^3}$. Nous avons encore étudié dans la Partie mathématique la zone qui s'étend entre l'émetteur et cette région très éloignée. Afin de saisir le côté physique du résultat, remplaçons notre émetteur et son image par rapport au sol, par un émetteur situé à l'origine et ayant l'intensité double et la caractéristique de rayonnement suivant la figure 7. Nous pouvons alors représenter l'effet de l'émetteur en un point de réception par la superposition du rayonnement de l'émetteur et de celui de ses images sur la strate. On fait refléter d'abord l'émetteur sur la strate : cela fournit une source d'intensité c_r en $2h$. Cette image est de nouveau reflétée sur le sol avec le signe -1 : cela donne une source avec $-c_r$ comme intensité. Cette source-image est à son tour reflétée sur la strate en $z = h$, cela fournit une source-image d'intensité $-c_r^2$ en $z = 6\,h$. Une nouvelle réflexion sur le sol fournit une source-image d'intensité $+c_r^2$ en $z = -4\,h$ et ainsi de suite. Il importe toutefois d'introduire c_r après chaque réflexion avec l'angle d'incidence $[c_r = f(\tau_1, \tau_2)\,!]$ qui correspond au col de l'intégrale ou à l'incidence qui va en augmentant après chaque réflexion. Si l'on étudie cette allure des phénomènes, on voit que pour de petites discontinuités en ε, $|c_r| = 1$ pour un α situé dans l'intervalle angulaire de la réflexion totale et décroît

ensuite avec une rapidité extraordinaire. Nous voyons donc que cette représentation moyennant des sources-images, doit rapidement converger car $c_\nu^\gamma(\nu)$ décroît fortement, pour $\Delta\varepsilon$ petit, quand ν croît. Or, les considérations de convergence dans la Partie mathématique de la deuxième Partie montrent que cette représentation reste valable pour un intervalle de distances qui est tel que l'effet de la première source-image se fait encore sentir tout juste sous

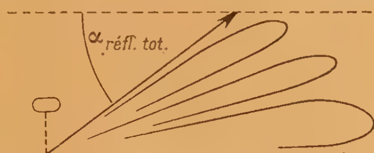


Fig. 12.

l'angle de réflexion totale. Cela est physiquement clair : à des distances supérieures, c'est la loi en $\frac{1}{r^3}$ ou en $\frac{1}{\sqrt{r}}$ qui est valable, de sorte que cette loi $\frac{1}{r}$ y perd sa raison d'être. Faisons toutefois observer que plus la longueur d'onde est courte et plus le rayonnement dans le diagramme vertical primaire a lieu sous des angles faibles, car les lobes vont en s'amenuisant. Quand donc la fréquence croît, le guide absorbe de plus en plus de lobes du diagramme à la limite de la réflexion totale (*fig.* 12). Ici également, les ondes courtes se trouvent être favorisées.

Faisons encore une remarque au sujet de l'apparition des ondes guidées. Les pôles correspondant aux ondes sont situés, dans notre manière de mener les coupures, sur le feuillet inférieur de la surface λ. Si nous faisons la coupure (*fig.* 13) de k_2 à k_1, le

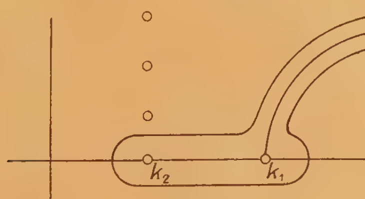


Fig. 13.

long de l'axe réel, puis le long de l'hyperbole vers l'infini et que nous fassions passer le contour d'intégration le long de cette coupure, nous passons par les pôles qui sont maintenant accessibles; ceux-ci sont situés dans le demi-plan λ supérieur. $e^{i\lambda_s r}$ est alors une fonction d'affaiblissement : c'est-à-dire, tout pôle rencontré se fait sentir tout d'abord comme onde guidée exponentiellement atténuée, et au moment où il atteint l'axe réel, il cesse d'être atténué exponentiellement. Nous remarquons en passant, que la position des pôles doit être une fonction dérivable du paramètre h, c'est-à-dire qu'elle doit varier continûment avec h.

226. Chemin faisant, nous avons résolu un autre problème physique, à savoir celui de l'antenne diélectrique en surface. Si nous ne supposons plus la discontinuité en ε très petite et que nous laissions tomber les hypothèses correspondantes, nous aurons étudié du même coup le comportement d'une plaque diélectrique infiniment étendue (*fig.* 14). On aurait

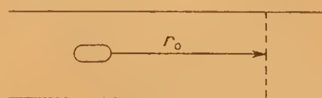


Fig. 14.

affaire à un autre problème en coupant la plaque à une distance r_0 de l'émetteur (*fig.* 10). Ceci fera l'objet de recherches ultérieures.

III. — Résumé.

Nous avons abouti aux résultats suivants :

a. Au-dessus du guide, dans une région correspondant à de grands angles d'élévation, on a affaire à une propagation suivant la loi en $\frac{1}{R}$ qui, vers le bas, tend vers zéro linéairement avec $(z-h)$.

b. Dans la zone située immédiatement au-dessus du plan de séparation, le champ décroît exponentiellement vers le haut.

c. Ces deux phénomènes rendent raison de l'apparition de zones de silence.

d. Dans le guide, nous avons asymptotiquement :

α. Quand il est plus bas qu'une certaine hauteur fixe (ou quand la fréquence est inférieure à une fréquence limite fixe), une loi de propagation en $\frac{1}{r^3}$ pour les champs;

β. Quand le guide est plus élevé ou la fréquence plus haute, il se produit des ondes guidées, avec la loi en $\frac{1}{\sqrt{r}}$.

e. Dans une *région intermédiaire*, jusqu'à l'apparition de l'angle de réflexion totale, on a une propagation en $\frac{1}{r}$ pour les champs, qui peut s'obtenir, du point de vue de l'optique géométrique, par des réflexions successives sur le sol et sur la strate, affectées de coefficients de Fresnel.

f. Du même coup, se trouve traité le problème d'une antenne diélectrique, de surface infiniment étendue.

Manuscrit reçu le 6 avril 1949.

SUR UN SYSTÈME D'ÉQUATIONS INTÉGRO-DIFFÉRENTIELLES RÉGISSANT LES PHÉNOMÈNES NON-STATIONNAIRES DANS LES ÉLECTROLYTES

Par MIRCEA DRĂGANU.
Cluj (Roumanie).

Sommaire. — On développe une statistique des ions en solutions électrolytiques pour les phénomènes non-stationnaires, en discernant les ions non seulement par leur espèce chimique, comme l'ont fait P. Debye et H. Falkenhagen, mais aussi par leur énergie cinétique, en tenant compte en même temps de l'effet des chocs. On parvient ainsi à établir un système d'équations intégro-différentielles qui doivent régir l'évolution des phénomènes non-stationnaires dans les électrolytes.

I. Pour améliorer la théorie de la conductibilité électrolytique de P. Debye et E. Hückel (1), Lars Onsager (2) a introduit dans ses recherches l'effet dû au mouvement brownien d'un ion à l'intérieur de l'atmosphère des ions environnants. L'idée de L. Onsager a été ensuite développée par P. Debye, H. Falkenhagen et M. Dole (3) dans leur théorie des phénomènes non-stationnaires à l'intérieur des solutions électrolytiques.

Afin d'arriver à un système d'équations différentielles décrivant les phénomènes non-stationnaires dans les électrolytes, ces auteurs ont entrepris de décompter le nombre des ions des deux espèces différentes i et j, caractérisées par les charges ε_i et ε_j et qui se trouvent simultanément dans les deux éléments de volume $\mathrm{d}S_i$, $\mathrm{d}S_j$, choisis suffisamment petits pour qu'on y trouve à un moment donné un seul de ces ions. La distribution des ions dans la solution est alors régie par un système des fonctions de probabilité

$$w_{ji}(x_j - x_i,\, y_j - y_i,\, z_j - z_i,\, t), \tag{1}$$

ou plus succinctement

$$w_{ji}\left(\vec{r}_{ji},\, t\right), \tag{1'}$$

les indices i et j indiquant les différentes espèces des ions et parcourant les valeurs de 1 à s. Le vecteur $\vec{r}_{ji}$ détermine la position relative des deux ions différents j et i. Les fonctions (1') satisfont à un système d'équations différentielles aux dérivées partielles qu'on peut résoudre, dans des cas particuliers sans difficultés essentielles. Dans cette théorie, en effet, les fonctions (1), (1') sont considérés comme caractérisant complètement l'électrolyte au point de vue statistique.

(1) P. DEBYE et E. HÜCKEL, *Physik. Z.*, 1923, **24**, p. 305.
(2) L. ONSAGER, *Physik. Z.*, 1927, **28**, p. 277.
(3) P. DEBYE et H. FALKENHAGEN, *Physik. Z.*, 1928, **29**, p. 401; H. FALKENHAGEN et M. DOLE, *Physik. Z.*, 1929, **30**, p. 611; *voir* aussi H. FALKENHAGEN, *Elektrolyte*, Leipzig, 1932.

Ce qu'il me semble nécessaire de souligner dans le procédé de résolution du système d'équations différentielles de P. Debye et H. Falkenhagen, c'est qu'on fait usage de la valeur du potentiel électrostatique de l'atmosphère ionique entourant un ion spécifié dans l'approximation de P. Debye et E. Hückel (4). En effet, dans cette dernière théorie l'ion pour lequel on calcule le potentiel de l'atmosphère des ions entourants est considéré comme en état de repos; on obtient alors pour ce potentiel une équation différentielle que l'on rend linéaire en supposant $\varepsilon\Psi \ll kT$, Ψ étant le potentiel autour de l'ion considéré. Or, comme a bien remarqué A. Eddington (5) il y a une inconséquence entre l'hypothèse des ions au repos et l'approximation ainsi introduite. En réalité, à la fin, la plus grande partie des erreurs qui en découlent s'éliminent en faisant l'équation linéaire. Dans une tentative de bâtir une théorie plus rigoureuse il sera donc indiqué de prendre en considération aussi l'état de mouvement des ions.

C'est ainsi que dans le dénombrement des ions contenus dans des volumes élémentaires on procédera en les différenciant non seulement d'après leur caractère chimique, mais aussi d'après leur état dynamique propre. Or, comme à l'origine du mouvement brownien sont justement les chocs intermoléculaires, il sera tout à fait conséquent de prendre en considération la variation par rapport au temps de la distribution des ions causée par les phénomènes de choc en solution, en même temps que la variation due à leur mouvement régulier et à l'action dynamique des forces extérieures. Le raisonnement est, comme il résulte tout de suite, identique en lignes générales à celui de L. Onsager, P. Debye et H. Falkenhagen, mais en diffère au contraire par le procédé de dénombrement des ions.

(4) P. DEBYE et E. HÜCKEL, *Physik. Z.*, 1923, **24**, p. 305.
(5) A. EDDINGTON, *Month. Not.*, 1925, **86**, p. 2; *voir* aussi S. ROSSELAND, *Astrophysik*, Berlin, 1931, p. 32-34.

Une théorie de la conductibilité des électrolytes binaires, où l'on prend en considération les chocs des ions avec les molécules, a été déjà développée par P. Hertz [6] à l'aide de l'équation intégro-différentielle de Boltzmann. Mais il ne peut pas déduire la loi limite de Kohlrausch.

II. — Les éléments de volume dS_i et dS_j peuvent être choisis évidemment — comme nous avons déjà dit — suffisamment petits pour qu'il se trouve à un moment donné à l'intérieur du volume dS_i un seul ion i, possédant l'énergie cinétique $E_i = \frac{1}{2} m_i v_i^2$ et au même moment un seul ion j d'énergie cinétique $E_j = \frac{1}{2} m_j v_j^2$ à l'intérieur du volume élémentaire dS_j; m_i, m_j, $\vec{v}_i$, $\vec{v}_j$ sont les masses et les vitesses respectives des deux ions considérés. Choisissons alors, comme l'on fait P. Debye et H. Falkenhagen un intervalle de temps τ assez grand par rapport à la durée d'une fluctuation d'un seul ion. Décomptons maintenant les intervalles de temps durant lesquels un ion de l'espèce i, dont l'énergie cinétique définie par la vitesse $\vec{v}_i$ est comprise entre E_i et $E_i + dE_i$, qui se trouve en dS_i. Désignons par $d\Omega_i$ l'élément d'extension en phase correspondant et soit $t(iv_i)$ la somme des intervalles considérés, compris en τ. Nous pouvons écrire alors la relation

$$\frac{t(iv_i)}{\tau} = n(iv_i)\, dS_i\, d\Omega_i. \qquad (2)$$

La fonction $n(iv_i)$ représente la densité des ions considérés.

Notons ensuite avec $t(jv_i)$ la somme des intervalles compris durant lesquels un ion de l'espèce j, dont l'énergie est comprise entre E_j et $E_j + dE_j$ se trouve en dS_j. On a

$$\frac{t(jv_j)}{\tau} = n(jv_j)\, dS_j\, d\Omega_j, \qquad (3)$$

avec les significations analogues à celles de la formule (2).

Soit maintenant $t(iv_i, jv_j)$ la somme des intervalles de temps durant lesquels un ion de l'espèce (iv_i) se trouve en dS_i et un ion de l'espèce (jv_j) simultanément en dS_j. Nous introduisons de cette manière la densité moyenne des ions de l'espèce (jv_j) simultanément en dS_j. Nous introduisons de cette manière la densité moyenne des ions de l'espèce (jv_j) au voisinage d'un ion (iv_i), en écrivant

$$\frac{t(iv_i, jv_j)}{t(iv_i)} = n\left(\vec{r}_{ji};\, iv_i,\, jv_j\right) dS_j\, d\Omega_j. \qquad (4)$$

Si, encore, on représente par $t(jv_j, iv_i)$ la somme des intervalles de temps pendant lesquels un ion de l'espèce (jv_j) se trouve en dS_j et simultanément un ion (iv_i) en dS_i, et si $n(\vec{r}_{ij};\, jv_j,\, iv_i)$ signifie la densité moyenne des ions (iv_i), c'est-à-dire le nombre des ions (iv_i) par centimètre cube, autour d'un ion (jv_j), on a de la même manière que plus haut

$$\frac{t(jv_j, iv_i)}{t(jv_j)} = n\left(\vec{r}_{ij};\, jv_j,\, iv_i\right) dS_i\, d\Omega_i. \qquad (5)$$

De la définition même des grandeurs $t(iv_i, jv_j)$, $t(jv_j, iv_i)$ découle, d'autre part, la relation

$$t(iv_i, jv_j) = t(jv_j, iv_i). \qquad (6)$$

En y substituant les valeurs de $t(iv_i, jv_j)$, $t(jv_j, iv_i)$, déduites de (4) et (5), on a

$$n\left(\vec{r}_{ji};\, iv_i,\, jv_j\right) t(iv_i)\, dS_j\, d\Omega_j = n\left(\vec{r}_{ij};\, jv_j,\, iv_i\right) dS_i\, d\Omega_i. \qquad (7)$$

D'où, avec (2) et (3),

$$n(iv_i)\, n\left(\vec{r}_{ji};\, iv_i,\, jv_j\right) = n(jv_j)\, n\left(\vec{r}_{ij};\, jv_j,\, iv_i\right). \qquad (8)$$

On est conduit ainsi à introduire une fonction de répartition w relative à la fréquence de la présence simultanée d'un ion (iv_i) en dS_i et d'un ion (jv_j) en dS_j, de manière qu'on ait

$$\begin{aligned} w\left(\vec{r}_{ji};\, iv_i,\, jv_j\right) &= n\left(\vec{r}_{ij};\, iv_i,\, jv_j\right) n(iv_i) \\ &= n\left(\vec{r}_{ij};\, jv_j,\, iv_i\right) n(jv_j) \\ &= w\left(\vec{r}_{ij};\, jv_j,\, iv_i\right), \end{aligned} \qquad (9)$$

et encore si l'on pose $\vec{r} = \vec{r}_{ji} = -\vec{r}_{ij}$,

$$w(iv_i, jv_j) = w\left(\vec{r};\, iv_i,\, jv_j\right) = w\left(-\vec{r};\, jv_j,\, iv_i\right). \qquad (10)$$

Soit maintenant $N(iv_i, jv_j)$ le nombre des paires d'éléments de volume dans l'espace de phase contenant simultanément durant le temps $t(iv_i, jv_j)$ les deux ions de l'espèce (iv_i), (jv_j). On a alors

$$\frac{N(iv_i, jv_j)}{N} = \frac{t(iv_i, jv_j)}{\tau} = w(iv_i, jv_j)\, dS_i\, dS_j\, d\Omega_i\, d\Omega_j, \qquad (11)$$

où N signifie le nombre total des combinaisons des éléments de volume dS_i, dS_j possible pendant l'intervalle de temps τ.

Pour le cas des phénomènes non-stationnaires la fonction $w(iv_i, jv_j)$ est variable avec le temps. On peut calculer cette variation. Soit, en effet, $\Delta N(iv_i, jv_j)$ la variation du nombre des combinaisons $N(iv_i, jv_j)$ pendant l'intervalle Δt ($\Delta t \gg \tau$). Conformément à notre point de vue nous prenons en considération deux causes à l'origine de la variation $\Delta N(iv_i, jv_j)$. La première réside dans l'état même de mouvement des ions. Il peut arriver, par exemple, qu'un ion (jv_j) pénètre en dS_j au moment où un ion (iv_i) est présent en dS_i, soit aussi qu'un ion (iv_i) pénètre en dS_i tandis qu'un ion (jv_j) se trouve en dS_j. Soient $A(iv_i, 0 \mid iv_i, jv_j)$ le nombre des phénomènes de première espèce ayant lieu

[6] P. Hertz, *Ann. der Physik*, 1911, **37**, p. 1-28.

pendant le temps τ et $A\,(o,\ jv_j \mid iv_i,\ jv_j)$ le nombre des phénomènes de seconde espèce durant le même intervalle de temps. Il peut encore arriver qu'au moment, où un ion (iv_i) se trouve en dS_i, un ion (jv'_j) se trouvant déjà en dS_j dévient à la suite d'un choc un ion de l'espèce (jv_j), ou encore qu'un ion (iv'_i) en dS_i change par suite d'un choc son état de mouvement et devient un ion (iv_i), tandis qu'un ion (jv_j) se trouve en dS_j. Si l'on désigne avec $B\,(iv_i,\ jv'_j \mid iv_i,\ jv_j)$ le nombre des phénomènes de la seconde espèce considérée dernièrement durant le même intervalle de temps, on obtient alors pour l'accroissement total Z_+ de $N\,(iv_i,\ jv_j)$ l'expression

$$Z_+ = \underset{\text{pénètre}}{A(iv_i,\ o \mid iv_i,\ jv_j)} + \underset{\text{pénètre}}{A(o,\ jv_j \mid iv_i,\ jv_j)} + \underset{\text{par choc devient}}{B(iv_i,\ jv'_j \mid iv_i,\ jv_j)} + \underset{\text{par choc devient}}{B(iv'_i,\ jv_j \mid iv_i,\ jv_j)}. \quad (12)$$

La variation de $N\,(iv_i,\ jv_j)$ peut encore avoir son origine dans la sortie d'un ion de l'espèce (iv_i) de l'élément dS_i, pendant qu'un ion (jv_j) se trouve en dS_j, ou d'un ion (jv_j) pendant qu'un ion de l'espèce (iv_i) se trouve en dS_i. Cette variation peut encore se produire à la suite d'un choc d'un ion (iv_i) à l'intérieur du volume élémentaire dS_i, cet ion devenant ainsi un ion de l'espèce (iv'_i). Par des circonstances analogues un ion (jv_j) peut devenir un ion de l'espèce (jv'_j).

Alors, si $A\,(iv_i,\ jv_j \mid o,\ jv_j)$, $A\,(iv_i,\ jv_j \mid iv_i,\ o)$, $B\,(iv_i,\ jv_j \mid iv'_i,\ jv_j)$, $B\,(iv_i,\ jv_j \mid iv_i,\ jv'_j)$ représentent les nombres respectifs des quatre phénomènes considérés, durant le temps τ, on a pour le décroissement total Z_- de $N\,(iv_i,\ jv_j)$,

$$Z_- = \underset{\text{sort}}{A(iv_i,\ jv_j \mid o,\ jv_j)} + \underset{\text{sort}}{A(iv_i,\ jv_j \mid iv_i,\ o)} + \underset{\text{par choc devient}}{B(iv_i,\ jv_j \mid iv'_i,\ jv_j)} + \underset{\text{par choc devient}}{B(iv_i,\ jv_j \mid iv_i,\ jv'_j)}. \quad (13)$$

La variation globale résultante de $N\,(iv_i,\ jv_j)$, par suite de ces phénomènes élémentaires, est donc

$$\frac{\Delta N(iv_i,\ jv_j)}{N} = \frac{Z_+ - Z_-}{\tau}\,\Delta t. \quad (14)$$

On obtient alors à la limite pour $\Delta t \to o$,

$$\frac{\partial w}{\partial t}\,dS_i\,dS_j\,d\Omega_i\,d\Omega_j = \frac{Z_+ - Z_-}{\tau}. \quad (15)$$

Les ions (iv_i) ou (jv_j) ayant la même énergie cinétique peuvent avoir des vitesses de directions et de sens différents. A la variation de $N\,(iv_i,\ jv_j)$ par unité de temps correspond alors, à la suite des phénomènes de pénétration et disparition des ions (jv_j) dans la région considérée, un processus de transfert de masse ou diffusion par rapport aux régions avoisinantes, caractérisé par une vitesse globale moyenne d'une direction et un sens déterminés, que nous voulons désigner par $\vec{U}(iv_i,\ jv_j)$. La variation de la densité des ions (jv_j) dans l'élément de volume dS_j par unité de temps aura donc, d'après les lois de l'hydrodynamique, la valeur

$$-\operatorname{div}_j\left[n(iv_i,\ jv_j)\,\vec{U}(iv_i,\ jv_j)\right]dS_j\,d\Omega_j. \quad (16)$$

Cette grandeur, multipliée par la somme $t(iv_i)$ des intervalles temporels pendant lesquels un ion (iv_i) se trouve certainement en dS_i, donne justement l'excès des ions (jv_j) autour d'un ion (iv_i) durant le temps τ, donc

$$A(iv_i,\ o \mid iv_i,\ jv_j) - A(iv_i,\ jv_j \mid iv_i,\ o) = -\,t(iv_i)\operatorname{div}_j\left[n(iv_i,\ jv_j)\,\vec{U}(iv_i,\ jv_j)\right]dS_j\,d\Omega_j. \quad (17)$$

Dans ces formules div_j signifie la divergence prise par rapport à la position de l'ion (jv_j).

Par un raisonnement tout à fait analogue on obtient aussi l'expression

$$A(o,\ jv_j \mid iv_i,\ jv_j) - A(iv_i,\ jv_j \mid o,\ jv_j) = -\,t(jv_j)\operatorname{div}_i\left[n(jv_j,\ iv_i)\,\vec{U}(jv_j,\ iv_i)\right]dS_j\,d\Omega_i, \quad (18)$$

où $\vec{U}\,(jv_j,\ iv_i)$ désigne la vitesse moyenne de transfert des ions autour d'un ion (jv_j).

Soit maintenant

$$\Phi_i(v_i,\ v'_i - v_i,\ i/jv_j)\,d\Omega_i, \quad (19)$$

la densité de probabilité par unité de temps pour qu'un ion passe à la suite d'un choc de l'état d'énergie cinétique $\frac{1}{2}m_i v_i^2$ à l'état d'énergie cinétique $\left(\frac{1}{2}\right)m_i v_i'^2$ dans le domaine dS_i au moment, où un ion (jv_j) existe en dS_j. Soit encore

$$\Phi_i(v'_i,\ v'_i - v_i,\ i/jv_j)\,d\Omega_i, \quad (20)$$

la densité par rapport au temps de passage d'un ion (iv_i) à l'état (iv'_i) dans le même domaine des vitesses au moment où, cette fois, un ion (jv_j) se trouve en dS_j.

De la même manière nous définissons les grandeurs

$$\Phi_j(v_j,\ v'_j - v_j,\ j/iv_i)\,d\Omega_j, \quad (21)$$

$$\Phi_j(v'_j,\ v'_j - v_j,\ j/iv_i)\,d\Omega_j; \quad (22)$$

la première signifiant la densité de probabilité par unité de temps de la transition $(jv_j) \to (jv'_j)$ autour d'un ion (iv_i), la seconde la densité de probabilité par unité de temps de la transition $(jv_j) \to (jv_j)$ au même endroit. L'accroissement total

$$B(iv_i,\ jv'_j \mid iv_i,\ jv_j) + B(iv'_i,\ jv_j \mid iv_i,\ jv_j),$$

du nombre $N\,(iv_i,\ jv_j)$ dû aux chocs aura alors l'expression

$$B(iv_i,\ jv'_j \mid iv_i,\ jv_j) + B(iv'_i,\ jv_j \mid iv_i,\ jv_j) = dS_j\,d\Omega_j\,t(iv_i)\int n(iv_i,\ jv'_j)\,\Phi_j(v_j,\ v'_j - v_j,\ j/iv_i)\,d\Omega'_j + dS_i\,d\Omega_i\,t(jv_j)\int n(jv_j,\ iv_i)\,\Phi_i(v_i,\ v'_i - v_i,\ i/jv_j)\,d\Omega'_i. \quad (23)$$

Le décroissement total de $N\,(iv_i,\ jv_j)$ dû aux chocs

aura la valeur

$$B(iv_i, jv_j \mid iv'_i, jv_j) + B(iv_i, jv_j \mid iv_i, jv'_j)$$
$$= \mathrm{d}S_i\,\mathrm{d}\Omega_i\, t(jv_j)\, n(jv_j, iv_i) \int \Phi_i(v_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,\mathrm{d}\Omega'_i$$
$$+ \mathrm{d}S_j\,\mathrm{d}\Omega_j\, t(iv_i)\, n(iv_i, jv_j) \int \Phi_j(v'_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,\mathrm{d}\Omega'_j. \quad (24)$$

De (15), (17), (18), (23) et (24) on obtient donc

$$\frac{\partial w(iv_i, jv_j)}{\partial t}\,\mathrm{d}S_i\,\mathrm{d}S_j\,\mathrm{d}\Omega_i\,\mathrm{d}\Omega_j$$
$$= \Big\{ - t(jv_j)\,\mathrm{div}_i\big[n(jv_j, iv_i)\,\vec{U}(jv_j, iv_i)\big]\,\mathrm{d}S_i\,\mathrm{d}\Omega_i$$
$$- t(iv_i)\,\mathrm{div}_j\big[n(iv_i, jv_j)\,\vec{U}(iv_i, jv_j)\big]\,\mathrm{d}S_j\,\mathrm{d}\Omega_j$$
$$+ \mathrm{d}S_i\,\mathrm{d}\Omega_i\, t(jv_j) \int n(jv_j, iv'_i)\,\Phi_i(v_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,\mathrm{d}\Omega'_i$$
$$+ \mathrm{d}S_j\,\mathrm{d}\Omega_j\, t(iv_i) \int n(iv_i, jv'_j)\,\Phi_j(v_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,\mathrm{d}\Omega'_j$$
$$- \mathrm{d}S_i\,\mathrm{d}\Omega_i\, t(jv_j)\, n(jv_j, iv_i) \int \Phi_i(v'_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,\mathrm{d}\Omega'_i$$
$$- \mathrm{d}S_j\,\mathrm{d}\Omega_j\, t(iv_i)\, n(iv_i, jv_j) \int \Phi_j(v'_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,\mathrm{d}\Omega'_j \Big\}. \quad (25)$$

Si l'on remplace $t(iv_i)$, $t(jv_j)$ par leurs valeurs (3) et (4), on obtient

$$\frac{\partial w(iv_i, jv_j)}{\partial t} = - n(jv_j)\,\mathrm{div}_i\big[n(jv_j, iv_i)\,\vec{U}(jv_j, iv_i)\big]$$
$$- n(iv_i)\,\mathrm{div}_j\big[n(iv_i, jv_j)\,\vec{U}(iv_i, jv_j)\big]$$
$$+ n(jv_j) \int n(jv_j, iv'_i)\,\Phi_i(v_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,\mathrm{d}\Omega'_i$$
$$+ n(iv_i) \int n(iv_i, jv'_j)\,\Phi_j(v_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,\mathrm{d}\Omega'_j$$
$$- n(iv_i)\, n(jv_j, iv_i) \int \Phi_i(v'_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,\mathrm{d}\Omega'_i$$
$$- n(iv_i)\, n(iv_i, jv_j) \int \Phi_j(v'_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,\mathrm{d}\Omega'_j. \quad (26)$$

En tenant compte de la formule de définition (9) et en désignant par $\Gamma_1(i/jv_j)$ et $\Gamma_2(j/iv_j)$ les probabilités totales de transitions par unité de temps

$$\Gamma_1(i/jv_j) = \int \Phi_i(v'_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,\mathrm{d}\Omega'_i, \quad (27)$$

$$\Gamma_2(j/iv_i) = \int \Phi_j(v'_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,\mathrm{d}\Omega'_j; \quad (28)$$

la formule de plus haut peut encore s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial w(iv_i, jv_j)}{\partial t} = - \mathrm{div}_i\big[w(jv_j, iv_i)\,\vec{U}(jv_j, iv_i)\big]$$
$$- \mathrm{div}_j\big[w(iv_i, jv_j)\,\vec{U}(iv_i, jv_j)\big]$$
$$- w(jv_j, iv_i)\,\Gamma_1(i/jv_j)$$
$$- w(iv_i, jv_j)\,\Gamma_2(j/iv_i)$$
$$+ \int w(jv_j, iv'_i)\,\Phi_i(v_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,\mathrm{d}\Omega'_i$$
$$+ \int w(iv_i, jv'_j)\,\Phi_j(v_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,\mathrm{d}\Omega'_j. \quad (29)$$

qui représente un système d'équations intégro-différentielles, i et j prenant les valeurs de 1 à s.

Or, si l'on tient compte de la relation (10), qu'on peut exprimer aussi de la manière suivante :

$$w(iv_i, jv_j) = w(jv_j, iv_i), \quad (30)$$

le système d'équations (31) prend la forme

$$\frac{\partial w(iv_i, jv_j)}{\partial t} = - \mathrm{div}_i\big[w(iv_i, jv_j)\,\vec{U}(jv_j, iv_i)\big]$$
$$- \mathrm{div}_j\big[w(iv_i, jv_j)\,\vec{U}(iv_i, jv_j)\big]$$
$$- w(iv_i, jv_j)\big[\Gamma_1(i/jv_j) + \Gamma_2(j/iv_i)\big]$$
$$+ \int w(iv'_i, jv_j)\,\Phi_i(v_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,\mathrm{d}\Omega'_i$$
$$+ \int w(iv_i, jv'_j)\,\Phi_j(v_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,\mathrm{d}\Omega'_j. \quad (31)$$

III. Suivant les lois hydrostatiques, la différence de pression osmotique produit sur l'unité de volume de substance une force $\vec{K}$

$$\vec{K} = -\,\mathrm{grad}\,p, \quad (32)$$

p étant la pression osmotique. Sous l'action de cette force l'unité de volume de substance prend la vitesse moyenne

$$\vec{U} = \frac{\vec{K}}{g}, \quad (33)$$

où g est la force de friction causée par le mouvement. Si ρ est la valeur de cette force par rapport à une seule molécule est si n est le nombre des molécules par centimètre cube, on a $g = n\rho$ et comme $p = nk\,Tc = RTc$, on a pour la valeur du courant de matière l'expression

$$\vec{g} = \vec{v}\,c = -\frac{kT}{\rho}\,\mathrm{grad}\,c, \quad (34)$$

c étant la concentration de la substance considérée ([7]), k la constante de Boltzmann et T la température absolue. La concentration est de plus, proportionnelle à $w(iv_i, jv_j)$; on a, dans les solutions électrolytiques, les relations

$$\vec{U}(iv_i, jv_j) = -\frac{kT}{\rho(jv_j)}\,\mathrm{grad}_j\, w(iv_i, jv_j), \quad (35)$$

qui donnent la vitesse moyenne de diffusion des ions (jv_j) par unité de volume autour de l'ion (iv_i). La vitesse de transfert des ions (iv_i) autour d'un ion (jv_j) s'exprime par une formule analogue

$$\vec{U}(jv_j, iv_i) = -\frac{kT}{\rho(iv_i)}\,\mathrm{grad}_i\, w(iv_i, jv_j). \quad (36)$$

En établissant ces formules, nous avons pris en

([7]) Pour toutes ces considérations, *voir*, par exemple, RIEMANN-WEBERS *Differentialgleichungen der Physik*, II, Braunschweig, 1927, p. 117-185.

considération la force qui s'exerce sur un ion (iv_i) ou (jv_j) et qui résulte du gradient de la concentration des ions d'une espèce et d'une énergie cinétique bien déterminées. C'est un point de vue tout à fait analogue à celui de L. Onsager, H. Falkenhagen et P. Debye dans leurs théorie, où l'on ne considère que l'influence des ions d'une espèce déterminée sur un ion bien défini [8]. La vitesse $\vec{U}$ est une vitesse globale résultante, macroscopique. Chaque ion possède en réalité une vitesse propre, d'une direction et d'un sens bien déterminés. Mais nous avons discerné les ions l'un de l'autre seulement par la valeur absolue que prend leur vitesse propre, en d'autres termes par leur énergie cinétique.

A part l'effet thermique, il faut considérer aussi l'effet dû aux forces extérieurs. On désigne la résultante de ces forces s'exerçant sur l'ion (jv_j) par $K(iv_i, jv_j)$. Son action aura alors la valeur

$$\frac{\vec{K}(iv_i, jv_j)}{\rho(jv_j)}. \tag{38}$$

Si, maintenant, la vitesse des ions change linéairement dans la direction de l'axe Oz, ainsi qu'en ont supposé H. Falkenhagen et M. Dole [9], et si $b(z_j - z_i)$ signifie encore l'accroissement de la vitesse de convection v_{i0} des ions (iv_i) en absence du champ des forces extérieures, la vitesse moyenne des ions (jv_j), qu'on désigne par $\vec{U}(iv_i, jv_j)$ et qui a la signification d'une vitesse de transfert de substance autour d'un ion (iv_i) aura la valeur

$$\vec{U}(iv_i, jv_j) = \frac{1}{\rho(jv_j)}\left[\vec{K}(iv_i, jv_j) - \frac{kT}{w(iv_i, jv_j)}\operatorname{grad}_j w(iv_i, jv_j)\right] + \vec{i}\left(v_{0i} + b(z_j - z_i)\right); \tag{38}$$

$\vec{i}$ est ici un vecteur unitaire dans la direction positive de l'axe Ox.

De même manière on conclut que la vitesse $\vec{U}(jv_j, iv_i)$ est donnée par

$$\vec{U}(jv_j, iv_i) = \frac{1}{\rho(iv_i)}\left[\vec{K}(iv_i, jv_j) - \frac{kT}{w(iv_i, jv_j)} \times \operatorname{grad}_i w(iv_i, jv_j)\right] + \vec{iv_0}. \tag{39}$$

Notre système d'équations intégro-différentielles devient donc

$$\begin{aligned}\frac{\partial w(iv_i, jv_j)}{\partial t} = &-\frac{1}{\rho(iv_i)}\operatorname{div}_i\left(w(iv_i, jv_j)\vec{K}(jv_j, iv_i) - kT\operatorname{grad}_i w(iv_i, jv_j)\right) - \operatorname{div}_i\left(w(iv_i, jv_j), \vec{iv_0}\right)\\ &\frac{1}{\rho(jv_j)}\operatorname{div}_j\left(w(iv_i, jv_j)\vec{K}(iv_i, jv_j) - kT\operatorname{grad}_j w(iv_i, jv_j)\right) - \operatorname{div}_j\left(w(iv_i, jv_j), \vec{i}[v_0 + b(z_j - z_i)]\right)\\ &- w(iv_i, jv_j)\left(\Gamma_1(i/jv_j) + \Gamma_2(j/iv_i)\right) + \int w(iv'_i, jv'_j)\,\Phi_i(v_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,d\Omega'_i\\ &+ \int w(iv_i, jv'_j)\,\Phi_j(v_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,d\Omega'_j.\end{aligned} \tag{40}$$

On peut encore écrire les relations

$$\left.\begin{aligned}\vec{K}(iv_i, jv_j) &= -e_j\operatorname{grad}_j\psi(j/iv_i) + e_jE,\\ \vec{K}(jv_j, iv_i) &= -e_i\operatorname{grad}_i\psi(i/jv_j) + e_iE,\end{aligned}\right\} \tag{41}$$

$\vec{E}$ étant l'intensité du champ électrique extérieur, $\psi(j_i\, iv_i)$ le potentiel électrostatique produit par les ions (iv_i) dans la place de l'ion (jv_j). De même $\psi(i/jv_j)$ représente le potentiel électrostatique produit par les ions (jv_j) dans le point où se trouve l'ion (iv_i).

IV. On peut tenter de résoudre le système d'équations intégro-différentielles (40) par approximations successives, si l'on remarque qu'on peut trouver des justifications théoriques et expérimentales pour considérer le système d'équations différentielles de P. Debye et H. Falkenhagen comme une première approximation, mais qui n'est pas suffisamment pénétrante. On peut écrire alors le système d'équations intégro-différentielles plus général

$$\begin{aligned}\frac{\partial w(iv_i, jv_j)}{\partial t} = &-\frac{1}{\rho(iv_i)}\operatorname{div}_i\left(w(iv_i, jv_j)\vec{K}(jv_j, iv_i) - kT\operatorname{grad}_i w(iv_i, jv_j)\right) - \operatorname{div}_i\left(w(iv_i, jv_j), \vec{iv_0}\right)\\ &\frac{1}{\rho(jv_j)}\operatorname{div}_j\left(w(iv_i, jv_j)\vec{K}(iv_i, jv_j) - kT\operatorname{grad}_j w(iv_i, jv_j)\right) - \operatorname{div}_j\left(w(iv_i, jv_j), \vec{i}[v_0 + b(z_j - z_i)]\right)\\ &- \lambda\Big[w(iv_i, jv_j)\left(\Gamma_1(i/jv_j) + \Gamma_2(j/iv_i)\right) + \int w(iv'_i, jv_j)\,\Phi_i(v_i, v'_i - v_i, i/jv_j)\,d\Omega'_i\\ &+ \int w(iv_i, jv'_j)\,\Phi_j(v_j, v'_j - v_j, j/iv_i)\,d\Omega'_j\Big],\end{aligned} \tag{42}$$

λ est un paramètre qu'on pourra faire égal à l'unité. On peut alors chercher à satisfaire formellement aux équations (42) par un développement

(8) L. Onsager, *loc. cit.*, p. 280-281; P. Debye et H. Falkenhagen, *loc. cit.*, p. 404-405; H. Falkenhagen et M. Dole, *loc. cit.*, p. 612-613.

(9) H. Falkenhagen et M. Dole, *loc. cit.*, p. 612.

en série, tel que

$$w(iv_i, jv_j) = w_0(iv_i, jv_j) + \lambda w_1(iv_i, jv_j) + \lambda^2 w_2(iv_i, jv_j) + \ldots + \lambda^n w_n(iv_i, jv_j) + \ldots, \quad (43)$$

car on considère l'effet de chocs comme un effet de second ordre. Remplaçant la fonction $w(iv_i, jv_j)$ en (42) par le développement (43), on est conduit à écrire les relations récurrentes suivantes, avec les conditions $w_{-1} = w_{-2} = \ldots = 0$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_n(iv_i, jv_j)}{\partial t} = & -\frac{1}{\rho(iv_i)} \operatorname{div}_i \Big(w_n(iv_i, jv_j) \vec{K}(jv_j, iv_i) - kT \operatorname{grad}_i w_n(iv_i, jv_j) \Big) - \operatorname{div}_i \Big(w_n(iv_i, jv_j), \vec{iv_0} \Big) \\ & - \frac{1}{\rho(jv_j)} \operatorname{div}_j \Big(w_n(iv_i, jv_j) \vec{K}(iv_i, jv_j) - kT \operatorname{grad}_j w_n(iv_i, jv_j) \Big) + w_{n-1}(iv_i, jv_j) \Big(\Gamma_1(i/jv_j) + \Gamma_2(j/iv_i) \Big) \\ & + \int w_{n-1}(iv'_i, jv_j) \Phi_i(v_i, v'_i - v_i, i/jv_j) \, d\Omega'_i + \int w_{n-1}(iv_i, jv'_j) \Phi_j(v_j, v'_j - v_j, j, iv_i) \, d\Omega'_j. \end{aligned} \quad (44)$$

V. Nous voulons porter notre attention sur l'approximation d'ordre zéro. L'équation différentielle correspondante s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_1(iv_i, jv_j)}{\partial t} = & -\frac{1}{\rho(iv_i)} \operatorname{div}_i \Big(w_0(iv_i, jv_j) \vec{K}(jv_j, iv_i) - kT \operatorname{grad}_i w_0(iv_i, jv_j) \Big) - \operatorname{div}_i \Big(w_0(iv_i, jv_j), \vec{iv_0} \Big) \\ & - \frac{1}{\rho(jv_j)} \operatorname{div}_j \Big(w_0(iv_i, jv_j) \vec{K}(iv_i, jv_j) - kT \operatorname{grad}_j w_0(iv_i, jv_j) \Big) - \operatorname{div}_j \Big(w_0(iv_i, jv_j), \vec{i}[v_0 + b(z_j - z_i)] \Big). \end{aligned} \quad (45)$$

Ce système d'équations différentielles est complètement analogue au système d'équations établies par P. Debye, H. Falkenhagen et M. Dole, mais il doit représenter une meilleure approximation correspondante à la seconde approximation de A. Eddington, dont nous avons déjà parlé, relative à l'équation du potentiel électrostatique en solutions électrolytiques établie par P. Debye et E. Hückel. On introduit, en effet, dans les déductions, l'état de mouvement propre des ions, conformément à la théorie cinétique moléculaire.

La fonction $\psi(j/iv_i)$ devra satisfaire l'équation de Poisson, à savoir :

$$\begin{aligned} \operatorname{div}_j \operatorname{grad}_j \psi(j/iv_i) & = -\frac{4\pi}{D} \sum_j e_j \int n(iv_i, jv'_j) \, d\Omega'_j \\ & = -\frac{4\pi \sum_j e_j}{n(iv_i) D} \int w(iv'_i, jv'_j) \, d\Omega'_j. \end{aligned} \quad (46)$$

Pour le potentiel $\psi(i/jv_j)$ on a également l'équation

$$\begin{aligned} \operatorname{div}_i \operatorname{grad}_i \psi(i/jv_j) & = -\frac{4\pi}{D} \sum_i e_i \int n(jv_j, \overline{iv'_i}) \, d\Omega'_i \\ & = -\frac{4\pi \sum_j e_i}{n(jv_j) D} \int w(jv_j, iv'_i) \, d\Omega'_i. \end{aligned} \quad (47)$$

Les conditions $\psi(iv_i) = \psi(jv_j) = 0$ à la limite $\vec{r} \to 0$, entraînent logiquement la condition pour $\vec{r}$

$$\begin{aligned} w(iv_i, jv_j) & = n(iv_i)\, n(iv_i, jv_j) = n(jv_j)\, n(jv_j, iv_i) \\ & = w(jv_j, iv_i) = n(iv_i)\, n(jv_j) = n(jv_j)\, n(iv_i) \end{aligned} \quad (48)$$

très grand.

La condition (48) signifie qu'à très grande distance de l'ion central, où l'influence réciproque des ions, surtout en solutions diluées, est disparaissante, c'est la loi de répartition de Maxwell-Boltzmann qui règne, d'où découle la relation (48) en vertu du théorème des probabilité composées.

Supposant une solution suffisamment diluée, on peut écrire, à la suite des considérations faites plus haut, par exemple, d'une manière approximative, la série des relations [10]

$$\begin{aligned} & e_j \operatorname{div}_j [w(iv_i, jv_j) \operatorname{grad}_j \psi(j/iv_i)] \\ & \quad = e_j [\operatorname{div}_j w(iv_i, jv_j)] \operatorname{grad}_j \psi(j/iv_i) \\ & \qquad + e_j w(iv_i, jv_j) \operatorname{div}_j \operatorname{grad}_j \psi(j/iv_i) \\ & \quad \sim e_j \operatorname{div}_j \Big(n(iv_i)\, n(jv_j) \Big) \operatorname{grad}_j \psi(j/iv_i) \\ & \qquad + e_j n(iv_i)\, n(jv_j)\, \Delta_j \psi(j/iv_i) \\ & \quad = e_j n(iv_i)\, n(jv_j)\, \Delta(j/iv_i). \end{aligned} \quad (49)$$

Δ_j signifie l'opérateur de Laplace par rapport aux coordonnées $x(v_j)$, $y(v_j)$, $z(v_j)$ de l'ion (jv_j). En tenant compte de (46), on peut écrire successivement

$$\begin{aligned} & e_j n(iv_i)\, n(jv_j)\, \Delta_j \psi(j/iv_i) \\ & \quad = -n(iv_i)\, n(jv_j) \frac{4\pi e_j}{n(iv_i) D} \sum_p e_p \int w(iv_i, pv'_p) \, d\Omega'_p. \end{aligned} \quad (50)$$

On a de même

$$\begin{aligned} & e_i n(jv_j)\, n(iv_i)\, \Delta_i \psi(i/jv_j) \\ & \quad = -n(jv_j)\, n(iv_i) \frac{4\pi e_j}{n(jv_j) D} \sum_p e_p \int w(pv'_p, jv_j) \, d\Omega'_p. \end{aligned} \quad (51)$$

ou encore

$$\begin{aligned} & e_j n(iv_i)\, n(jv_j)\, \Delta_j \psi(j/iv_i) \\ & \quad = -n(jv_j)\, n(iv_i)\, 4\pi e_j \sum_p e_p \int n\Big(iv_i, pv'_p\Big) \, d\Omega'_p; \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} & e_i n(jv_j)\, n(iv_i)\, \Delta_i \psi(i/jv_j) \\ & \quad = -n(iv_i)\, n(jv_j)\, 4\pi e_i \sum_p e_p \int n\Big(pv'_p, jv_j\Big) \, d\Omega'_p. \end{aligned} \quad (53)$$

On peut, comme on le fait d'habitude, donner au

[10] *Voir* L. Onsager, *loc. cit.*, p. 282.

système (45) une forme plus simple, en introduisant par la relation

$$w(iv_i, jv_j) = w(jv_j, iv_i) = n(iv_i)\,n(jv_j) + f(iv_i, jv_j), \quad (54)$$

la fonction $f(iv_i, jv_j)$ qui mesure l'écart de la distribution maxwellienne des ions.

On introduit ensuite les coordonnées relatives

$$x = x(v_j) - x(v_i), \qquad y = y(v_j) - y(v_i),$$
$$z = z(v_j) - z(v_i),$$

$x(v_i)$, $y(v_i)$, $z(v_i)$; $x(v_j)$, $y(v_j)$, $z(v_j)$ étant les coordonnées déterminant la position des ions (iv_i), (jv_j). On définit encore la fonction nouvelle

$$f(iv_i, jv_j) = F(iv_i, jv_j, x, y, z) = F(iv_i, jv_j). \quad (55)$$

On a alors

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial f(iv_i, jv_j)}{\partial x(v_j)} &= \frac{\partial F(iv_i, jv_j)}{\partial x}, \\
\frac{\partial f(iv_i, jv_j)}{\partial x(v_i)} &= -\frac{\partial F(iv_i, jv_j)}{\partial x}, \quad \ldots, \\
\frac{\partial^2 f(iv_i, jv_j)}{\partial x^2(v_j)} &= \frac{\partial^2 F(iv_i, jv_j)}{\partial x^2}, \\
\frac{\partial^2 f(iv_i, jv_j)}{\partial x^2(v_j)} &= \frac{\partial^2 F(iv_i, jv_j)}{\partial x^2}, \quad \ldots
\end{aligned}\right\} \quad (56)$$

En tenant compte des formules développées dans ce paragraphe et en même temps des formules (43), le système d'équations différentielles (45) devient

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F(iv_i, jv_j)}{\partial t}
&= kT\left(\frac{1}{\rho(iv_i)} + \frac{1}{\rho(jv_j)}\right)\Delta F(iv_i, jv_j) \\
&\quad + \left(\frac{e_i}{\rho(iv_i)} - \frac{e_j}{\rho(jv_j)}\right)\left(\vec{E}\,\mathrm{grad}\,F(iv_i, jv_j)\right) \\
&\quad + \mathrm{div}\left(F(iv_i, jv_j), \vec{i}bz\right) \\
&\quad - \frac{4\pi}{D_0}\left(\frac{n(jv_j)\,e_j}{\rho(jv_j)}\sum_p \int e_p F(pv'_p, jv_j)\,\mathrm{d}\Omega'_p \right. \\
&\qquad \left. + \frac{n(iv_i)\,e_i}{\rho(iv_i)}\sum_p \int e_p F(iv_i, pv'_p)\,\mathrm{d}\Omega'_p\right). \quad (57)
\end{aligned}$$

Ce système d'équations différentielles, considéré comme une première approximation de nos développements, remplace le système d'équations différentielles de P. Debye et H. Falkenhagen, sous une forme qui se prête directement aux applications.

Il reste à voir, en étudiant des cas particuliers choisis convenablement, si la théorie développée plus haut présente des avantages par rapport à la théorie originaire de P. Debye et H. Falkenhagen, et quels sont ces cas.

Manuscrit reçu le 10 février 1949.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME X, NOVEMBRE 1949.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ

Par Maurice PARODI.
Institut Henri Poincaré.

Sommaire. — On étudie deux types d'équations dont les premiers membres se présentent sous la forme d'un déterminant et que l'on rencontre, l'une dans certains problèmes de Mécanique, l'autre dans l'étude des réseaux électriques passifs. En supposant satisfaites les conditions de stabilité, on donne une méthode de détermination d'une limite supérieure des parties réelles de leurs racines; on utilise à cet effet un théorème sur les déterminants dû à M. Ostrowski. Dans le cas des réseaux électriques on signale que l'on peut utiliser dans certaines circonstances un procédé plus simple que l'on décrit. Incidemment, on montre comment on peut déterminer une limite supérieure des variations que peuvent subir les paramètres physiques d'un système mécanique pour que la stabilité se conserve.

On sait que le problème de la stabilité de systèmes tant électriques que mécaniques, revient à trouver les conditions que doivent satisfaire les paramètres de ces ensembles pour qu'une certaine équation algébrique ait toutes ses racines à partie réelle négative. Dans bien des circonstances, le premier membre de cette équation se présente sous la forme d'un déterminant; dans un travail antérieur (1), nous avons indiqué pour une équation se rapprochant de la forme séculaire, des conditions suffisantes de stabilité et, en considérant la région du plan complexe où doivent se trouver les racines, donné un procédé permettant de parfaire cette stabilité par modification des frontières de ce domaine.

Dans le présent travail, nous considérons deux types d'équations que l'on rencontre fréquemment, l'un en théorie des vibrations, l'autre dans l'étude des réseaux électriques et auxquels n'est pas appli-

(1) M. Parodi, *C. R. Ac. Sc.*, 1949, 228, p. 51 et 807.

cable la méthode précédente d'étude de la qualité de la stabilité. Nous nous proposons, non pas de donner des conditions de stabilité qui sont d'ailleurs connues, mais celles-ci étant supposées satisfaites, de trouver, sans qu'il soit nécessaire de développer le déterminant qui constitue le premier membre de ces équations, une limite supérieure de la partie réelle de leurs racines, la considération de cette limite permettant de juger de la qualité de la stabilité obtenue.

Pour parvenir à ce résultat, nous utilisons une propriété des déterminants établie par M. Ostrowski[2] lors de ses études sur l'intégration approchée des équations différentielles et que nous rappelons brièvement.

Etant donné un déterminant d'ordre n, à éléments réels ou complexes, $B = \| b_{ij} \|$ différent de zéro et le déterminant

$$\| b_{ij} + u_{ij} \| \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, n)$$

où les u_{ij} représentent des variations des éléments b_{ij}; tant que ces variations restent, *en module*, inférieures ou égales à la limite

$$d = \frac{1}{\sum_{i,j} \left| \frac{B_{ij}}{B} \right|},$$

B_{ij} étant un mineur de B [$B_{ij} | B$ est par suite un élément de la matrice inverse $(b_{ij})^{-1}$ de (b_{ij})], le déterminant $\| b_{ij} + u_{ij} \|$ demeure différent de zéro.

En terminant, nous donnons, dans le cas des réseaux électriques, une méthode plus simple de détermination de la limite supérieure des parties réelles des racines, applicable lorsque les éléments des matrices qui interviennent dans le calcul satisfont à certaines relations.

1. En théorie des vibrations, on est souvent amené à considérer l'équation

$$\| a_{ij} z + b_{ij} \| = 0, \tag{1}$$

le déterminant qui figure au premier membre étant symétrique et d'ordre n, les coefficients a_{ij} et b_{ij} étant réels. Sylvester[3] a établi que les racines de cette équation étaient réelles et que si de plus les formes quadratiques associées aux matrices (a_{ij}) et (b_{ij}) étaient définies positives, elles étaient toutes négatives.

Nous nous proposons dans cette éventualité de trouver une limite supérieure de ces racines.

Considérons le déterminant

$$\| u_{ij} + b_{ij} \|, \tag{2}$$

les u_{ij} étant supposés petits; on sait, en utilisant le théorème de M. Ostrowski, trouver une limite supérieure d de leurs modules, telle que pour $|u_{ij}| < d$, le déterminant (2) ne puisse s'annuler et demeure par suite positif comme $\| b_{ij} \|$ auquel il se réduit quand tous les u_{ij} sont nuls.

Ayant déterminé d, il suffira ensuite de résoudre les $\frac{n(n+1)}{2}$ inégalités

$$| a_{ij} z | < d,$$

pour en déduire une limite inférieure du module des racines de l'équation (1). En fait, en représentant par $|a_{ij}^m|$ le module maximum des coefficients a_{ij}, cette limite inférieure est

$$| z_m | = \frac{d}{| a_{ij}^m |}, \tag{3}$$

et comme toutes les racines de (1) sont *réelles et négatives*, leur limite supérieure est

$$-\frac{d}{| a_{ij}^m |}. \tag{4}$$

Sa détermination ne demande donc que la recherche de la matrice inverse d'une matrice donnée, opération sans doute moins longue et moins pénible, pour n grand, que celle qui consisterait à développer le déterminant qui figure au premier membre de (1) pour utiliser ensuite les méthodes connues de recherche de la limite inférieure des modules des racines d'une équation algébrique.

Pour préciser ce résultat donnons une application numérique simple.

Soit l'équation en z

$$\begin{vmatrix} 3z+4 & z+1 & z+2 \\ z+1 & 3z+2 & z \\ z+2 & z & 3z+3 \end{vmatrix} = 0. \tag{5}$$

On a

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix}, \qquad (b_{ij}) = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 3 \end{pmatrix},$$

et les formes quadratiques associées à ces matrices sont définies positives car les éléments de ces dernières satisfont à des conditions suffisantes que nous avons données par ailleurs[4]; les racines de l'équation (5) sont donc réelles et négatives.

La matrice inverse de (b_{ij}) s'écrit

$$(b_{ij})^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{6}{13} & -\frac{3}{13} & -\frac{4}{13} \\ -\frac{3}{13} & \frac{8}{13} & \frac{2}{13} \\ -\frac{4}{13} & \frac{2}{13} & \frac{7}{13} \end{pmatrix},$$

et il vient

$$d = \frac{13}{39}.$$

Comme $|a_{ij}^m| = 3$, la limite supérieure cherchée

(2) *Bull. Sc. math.*, 1937, 61, p. 19.

(3) WHITTAKER, *Analytical Dynamics*, 2e éd., Cambridge 1917, p. 177.

(4) M. PARODI, *Introduction à l'étude des réseaux électriques*, Sèdes, Paris, 1948, p. 7.

s'écrit

$$-\frac{d}{|a_{ij}^m|} = -\frac{13}{3\times 39}.$$

Nous pouvons remarquer que le théorème de M. Ostrowski permet de résoudre un autre problème lié au précédent.

Considérons à nouveau l'équation

$$\| a_{ij} z + b_{ij} \| = 0, \qquad (1)$$

et supposons que ses racines soient toutes négatives, les formes associées aux matrices (a_{ij}) et (b_{ij}) étant définies positives.

Proposons-nous de déterminer une limite supérieure des valeurs absolues des petites variations η_{ij} et μ_{ij} $(i,j = 1, 2, .., n)$ [5] que l'on peut faire subir aux coefficients a_{ij} et b_{ij}, pour que l'équation ainsi obtenue ait encore toutes ses racines négatives.

Il suffit que les matrices $(a_{ij} + \eta_{ij})$ et $(b_{ij} + \mu_{ij})$ demeurent telles que les formes quadratiques que l'on peut respectivement leur associer soient définies positives, c'est-à-dire que les chaînes de mineurs principaux relatives aux déterminants

$$\| a_{ij} + \eta_{ij} \|, \qquad \| b_{ij} + \mu_{ij} \|$$

ne comportent que des termes positifs.

Comme, par hypothèse, les chaînes de mineurs principaux de $\|a_{ij}\|$ et $\|b_{ij}\|$ ne comportent que des termes positifs, il suffit de prendre les η_{ij} et μ_{ij} respectivement inférieurs, en module, à la plus petite des limites d définies par M. Ostrowski et calculées pour chaque terme de l'une et l'autre des suites de mineurs principaux de $\|a_{ij}\|$ et $\|b_{ij}\|$.

La connaissance des limites supérieures des $|\eta_{ij}|$ et $|\mu_{ij}|$ permet ainsi de préciser la mesure dans laquelle on pourra faire varier les paramètres physiques d'un système dont le mouvement est régi initialement par l'équation (1), pour que la stabilité se conserve.

Montrons sur un exemple la mise en œuvre de la méthode.

Soit l'équation

$$\begin{vmatrix} 2z+2 & z+1 & z+1 \\ z+1 & 3z+2 & z+1 \\ z+1 & z+1 & 2z+3 \end{vmatrix} = 0.$$

On a

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}, \qquad (b_{ij}) = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix}.$$

La chaîne des mineurs principaux de $\|a_{ij}\|$ est

$$2, \quad \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 3 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{vmatrix},$$

et les inverses des déterminants s'écrivent

$$\begin{vmatrix} \frac{3}{5} & -\frac{1}{5} \\ -\frac{1}{5} & \frac{2}{5} \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} \frac{5}{7} & -\frac{1}{7} & -\frac{2}{7} \\ -\frac{1}{7} & \frac{3}{7} & -\frac{1}{7} \\ -\frac{2}{7} & -\frac{1}{7} & \frac{5}{7} \end{vmatrix}.$$

Les limites de M. Ostrowski relatives aux mineurs principaux sont donc

$$2, \quad \frac{5}{7}, \quad \frac{1}{3},$$

et il apparaît que l'on doit prendre $|\eta_{ij}| < \frac{1}{3}$.

La chaîne des mineurs principaux de $\| b_{ij} \|$ s'écrit

$$2, \quad \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{vmatrix},$$

et les inverses des déterminants sont

$$\begin{vmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} \frac{5}{7} & -\frac{2}{7} & -\frac{1}{7} \\ -\frac{2}{7} & \frac{5}{7} & -\frac{1}{7} \\ -\frac{1}{7} & -\frac{1}{7} & \frac{3}{7} \end{vmatrix}.$$

Il vient pour les limites de M. Ostrowski

$$2, \quad \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{3},$$

et l'on doit prendre

$$|\mu_{ij}| < \frac{1}{3}.$$

2. Considérons maintenant un réseau électrique passif à n mailles indépendantes et représentons, comme on a coutume de le faire, par l_{ij}, r_{ij}, s_{ij} $(i,j = 1, 2, ..., n)$ les paramètres totaux $(i = j)$, tous positifs, et de couplage $(i \neq j)$ de ce dernier.

L'équation aux fréquences propres s'écrit

$$\| l_{ij} z^2 + r_{ij} z + s_{ij} \| = 0 \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, n), \qquad (6)$$

le déterminant qui figure au premier membre étant symétrique et d'ordre n.

On sait que les formes quadratiques associées aux matrices (l_{ij}), (r_{ij}) et (s_{ij}) sont définies positives puisqu'elles représentent les trois formes d'énergie qui peuvent se manifester dans le réseau; par suite les racines de l'équation susvisée sont réelles négatives ou complexes à partie réelle négative.

Nous nous proposons de trouver une limite supérieure des racines réelles ou des parties réelles des racines imaginaires.

Une méthode calquée sur la précédente ne nous donnerait aucune indication sur la limitation des parties réelles des racines complexes, aussi allons-nous opérer différemment.

[5] $\eta_{ij} = \eta_{ji}$, $\mu_{ij} = \mu_{ji}$.

Faisons le changement de variable

$$z = u - a, \quad (7)$$

où a est un *nombre réel positif*, l'équation (6) devient

$$\| l_{ij} u^2 + [r_{ij} - 2 l_{ij} a] u + l_{ij} a^2 - r_{ij} a + s_{ij} \| = 0. \quad (8)$$

S'il est possible de définir un intervalle $(0, a_m)$ de variation de a, tel que pour tout a de ce dernier les formes associées aux matrices

$$(r_{ij} - 2 l_{ij} a), \quad (l_{ij} a^2 - r_{ij} a + s_{ij}),$$

soient définies positives, l'équation (8) aura toutes ses racines à partie réelle négative et, puisque $z = -a + u$, les parties réelles des racines de l'équation (6) admettront $-a_m$ comme borne supérieure.

Tout revient donc à déterminer a_m.

A. *Méthode générale* — Considérons la matrice $(r_{ij} - 2 l_{ij} a)$; en posant $-2 l_{ij} a = u_{ij}$, elle s'écrit $(r_{ij} + u_{ij})$ et pour que la forme quadratique associée soit définie positive, il faut que la chaîne des mineurs principaux du déterminant $\| r_{ij} + u_{ij} \|$ soit à termes positifs.

Pour chaque mineur de cette chaîne, on pourra en utilisant le théorème de M. Ostrowski, déterminer une limite supérieure des modules des u_{ij} afin qu'il demeure positif comme le mineur correspondant de $\| r_{ij} \|$ auquel il se réduit quand tous les u_{ij} sont nuls. Soit d_r la plus petite de ces limites; la matrice $(r_{ij} + u_{ij})$ répondra à la question si

$$| u_{ij} | < d_r,$$

et l'on en déduira une limite supérieure de a

$$a_r = \frac{dr}{2 | l_{ij}^m |},$$

$| l_{ij}^m |$ étant le maximum des modules des l_{ij}.

Considérons maintenant la matrice $(l_{ij} a^2 - r_{ij} a + s_{ij})$ qui, en posant $l_{ij} a^2 - r_{ij} a = v_{ij}$, s'écrit $(v_{ij} + s_{ij})$; il faut que tous les mineurs principaux du déterminant $\| v_{ij} + s_{ij} \|$ soient positifs; la méthode de M. Ostrowski permettra, comme plus haut, de déterminer une limite supérieure, soit d_s, des $| v_{ij} |$ pour qu'il en soit ainsi et en résolvant les $n \frac{(n+1)}{2}$ inégalités

$$| l_{ij} a^2 - r_{ij} a | < d_s \quad (a > 0),$$

on saura trouver un intervalle de variation de a $(0, a_s)$ tel que pour tout a y appartenant, la forme quadratique associée à la matrice $(l_{ij} a^2 - r_{ij} a + s_{ij})$ soit définie positive.

La limite supérieure $-a_m$ *des parties réelles des racines de l'équation* (6) *sera égale au plus petit des nombres* a_r *et* a_s *changé de signe.*

Donnons un exemple simple pour préciser la marche du calcul.

Soit l'équation

$$\begin{vmatrix} 4z^2 + 2z + 2 & 2z^2 + z + 1 & z^2 + z + 1 \\ 2z^2 + z + 1 & 4z^2 + 3z + 2 & z^2 + z + 1 \\ z^2 + z + 1 & z^2 + z + 1 & 3z^2 + 2z + 3 \end{vmatrix} = 0, \quad (6')$$

à laquelle correspondent les matrices

$$(l_{ij}) = \begin{pmatrix} 4 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix}, \quad (r_{ij}) = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix},$$

$$(s_{ij}) = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix}.$$

La chaîne des mineurs principaux de $\| r_{ij} \|$ est

$$2, \quad \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 3 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{vmatrix},$$

elle est identique à celle de l'exemple précédemment traité et il apparaît que la plus petite limite d'Ostrowski est $d_r = \frac{1}{3}$; comme $| l_{ij}^m | = 4$ il vient

$$a_r = \frac{1}{2 \times 3 \times 4} = \frac{1}{24}.$$

La chaîne des mineurs principaux de $\| s_{ij} \|$ s'écrit

$$2, \quad \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{vmatrix},$$

et les inverses des déterminants qui y figurent ont pour expressions

$$\begin{vmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} \frac{5}{7} & -\frac{2}{7} & -\frac{1}{7} \\ -\frac{2}{7} & \frac{5}{7} & -\frac{1}{7} \\ -\frac{1}{7} & -\frac{1}{7} & \frac{3}{7} \end{vmatrix}.$$

Il leur correspond respectivement les limites $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$; nous aurons donc

$$d_s = \frac{1}{3}.$$

Il reste ensuite à résoudre les inégalités

$$| 4a^2 - 2a | < \frac{1}{3}, \quad | 4a^2 - 3a | < \frac{1}{3}, \quad | 3a^2 - 2a | < \frac{1}{3},$$

$$| 2a^2 - a | < \frac{1}{3}, \quad | a^2 - a | < \frac{1}{3},$$

et seules les hypothèses respectivees

$$a < \frac{1}{2}, \quad a < \frac{3}{2}, \quad a < \frac{2}{3}, \quad a < \frac{1}{2}, \quad a < 1$$

présentent un intérêt; elles conduisent aux iné-

galités

$$4a^2-2a+\frac{1}{3}>0,\qquad 4a^2-3a+\frac{1}{3}>0,$$

$$3a^2-2a+\frac{1}{3}>0,$$

$$2a^2-a+\frac{1}{3}>0,\qquad a^2-a+\frac{1}{3}>0.$$

Elles sont toujours vérifiées sauf la seconde et la troisième ligne qui sont satisfaites respectivement pour

$$0<a<\frac{1}{8}\left[3-\sqrt{9-\frac{16}{3}}\right]\approx 0,136,$$

$$0<a<\frac{1}{3}.$$

Nous avons donc

$$a_s=0,136.$$

Cette limite est supérieure à $a_r=\frac{1}{24}$ et une limite supérieure des parties réelles des racines de (6′) est

$$-a_m=-a_r=-\frac{1}{24}.$$

B. *Méthode particulière.* — Dans certaines circonstances que nous allons préciser, il existe une méthode plus simple pour déterminer la limite cherchée.

On sait qu'il existe des réseaux qui, par un choix approprié des mailles indépendantes, sont tels que les éléments des matrices (l_{ij}), (a_{ij}), (s_{ij}) satisfont non seulement aux relations

$$l_{ii}>0,\qquad r_{ii}>0,\qquad s_{ii}>0, \tag{9}$$

mais encore aux inégalités

$$l_{ii}>\sum_{j\neq i}|l_{ij}|,\qquad r_{ii}>\sum_{j\neq i}|r_{ij}|,\qquad s_{ii}>\sum_{j\neq i}|s_{ij}|, \tag{10}$$

les conditions (9) et (10) étant d'autre part des conditions suffisantes pour que les formes quadratiques associées respectivement aux matrices (l_{ij}), (r_{ij}), (s_{ij}) soient définies positives ([6]).

Pour définir l'intervalle $(0, a_m)$ de variation de a $(a>0)$ tel que pour tout a de ce dernier, les formes associées aux matrices $(r_{ij}-2\,l_{ij}a)$ et $(l_{ij}\,a^2-r_{ij}\,a+s_{ij})$ soient définies positives, il suffira donc de résoudre les inégalités

$$\left.\begin{aligned}&r_{ii}-2l_{ii}a>\sum_{j\neq i}|r_{ij}-2l_{ij}a|\\&l_{ii}a^2-r_{ii}a+s_{ii}>\sum_{j\neq i}|l_{ij}a^2-r_{ij}a+s_{ij}|\\&(i,j=1,2,\ldots,n).\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

([6]) M. Parodi, *loc. cit.*

En remarquant que

$$|r_{ij}-2l_{ij}a|<|r_{ij}|+2a|l_{ij}|,$$
$$|l_{ij}a^2-r_{ij}a+s_{ij}|<|l_{ij}|a^2+|r_{ij}|a+|s_{ij}|,$$

le problème se ramène à la résolution des suivantes :

$$\left.\begin{aligned}&r_{ii}-2l_{ii}a>\sum_{j\neq i}|r_{ij}|+2a\sum_{j\neq i}|l_{ij}|,\\&l_{ii}a^2-r_{ii}a+s_{ii}>a^2\sum_{j\neq i}|l_{ij}|\\&\qquad+a\sum_{j\neq i}|r_{ij}|+\sum_{j\neq i}|s_{ij}|,\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

qui impliquent (11).

Le plus petit intervalle $(0, a_m)$ de variation de a qui permet de satisfaire à la fois aux inégalités (12) est l'intervalle cherché.

Pour préciser le procédé, appliquons-le au cas très simple de l'équation

$$\begin{vmatrix}4z^2+2z+2 & 4z^2+z+1\\ z^2+z+1 & z^2+2z+2\end{vmatrix}=0.$$

On a

$$(l_{ij})=\begin{pmatrix}4&1\\1&4\end{pmatrix},\qquad (r_{ij})=\begin{pmatrix}2&1\\1&2\end{pmatrix},\qquad (s_{ij})=\begin{pmatrix}2&1\\1&2\end{pmatrix},$$

et les premières inégalités (12) s'écrivent

$$\begin{aligned}2-8a>1+2a\\2-8a>1+2a\end{aligned}\qquad (a>0),$$

qui veulent

$$0<a<\frac{1}{10}.$$

Les secondes donnent

$$4a^2-2a+2>a^2+a+1,$$
$$4a^2-2a+2>a^2+a+1$$

qui impliquent

$$3a^2-3a+1>0,$$

inégalité qui est toujours vérifiée.

On a donc

$$a_m=0,1$$

et les parties réelles des racines de l'équation étudiée ont pour limite supérieure

$$-a_m=-0,1.$$

Il est facile de vérifier que les parties réelles des racines de (13) sont

$$-\frac{3}{10},\qquad -\frac{1}{6},$$

qui sont bien bornées supérieurement par $-0,1$.

Manuscrit reçu le 7 mai 1949.

Le Gérant : Maurice Blondin. 132981 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1949.